

# **Heterogen katalysierte Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen in überkritischem Kohlendioxid**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sabine Jourdan  
aus Rüsselsheim

|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Berichterstatter:           | Prof. Dr. Herbert Vogel     |
| Mitberichterstatter:        | Prof. Dr. Hans Jörg Lindner |
| Tag der Einreichung:        | 28.08.2002                  |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28.10.2002                  |

Darmstadt 2002

**D17**

# Danksagung

Mein Dank gilt all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Herbert Vogel für die Möglichkeit dieser interessanten Dissertation und die stete Diskussionsbereitschaft.

Dank auch an die Firma Merck KGaA, insbesondere an Herrn Dr. Norbert Schweickert für die interessante Aufgabenstellung und die Bereitstellung finanzieller Mittel.

Ich danke ganz herzlich Herrn Dr. Thomas Mohr für die freundschaftliche Betreuung und ein ständiges "offenes Ohr".

Besten Dank an Herrn Kasimir Burek für die unzähligen Bastel-, Dichtungs- und Reparatur-arbeiten und seine unendliche Geduld.

Danke an Herrn Oliver Neeb für seinen unumstößlichen Optimismus in Sachen Computer ("alles ganz logisch").

Vielen Dank an Herrn Dr. Joachim Kralik für die anregenden fachlichen Diskussionen.

Mein Dank geht außerdem an alle Kollegen aus der Hydrierung für ihre ganze Hilfe und das super Arbeitsklima

und an Herrn Dr. Matthias Bremer (LC/FO) für die Durchführung der Computersimulationen.

Vielen Dank an Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Türk für die Bereitstellung der Düsen und die vielen praktischen Tips.

Und natürlich möchte ich auch meinem Arbeitskreis an der TU Darmstadt danken, weil sie mich als "Externe" nicht vergessen und immer Zeit für einen Kaffee hatten.

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Aufgabenstellung .....</b>                                 | <b>5</b> |
| <b>2</b> | <b>Einleitung .....</b>                                       | <b>7</b> |
| 2.1      | Überkritische Fluide .....                                    | 7        |
| 2.1.1    | Kohlendioxid .....  | 9        |
| 2.1.1.1  | Eigenschaften .....   | 9        |
| 2.1.1.2  | Herstellung .....   | 12       |
| 2.1.1.3  | Anwendung .....   | 13       |
| 2.1.2    | Fluoroform .....  | 13       |
| 2.1.3    | Propan .....  | 17       |
| 2.1.4    | Binäre Gemische .....   | 19       |
| 2.1.4.1  | Typ I .....   | 21       |
| 2.1.4.2  | Typ III .....   | 24       |
| 2.2      | Flüssigkristalle .....  | 28       |
| 2.2.1    | Einführung .....  | 28       |
| 2.2.2    | Phasenverhalten .....   | 29       |
| 2.2.3    | Funktionsweise einer TN-Zelle .....                           | 30       |
| 2.2.4    | Modellsubstanz PCH-3H.F.F. ....                               | 32       |
| 2.2.4.1  | Nomenklatur .....   | 32       |
| 2.2.4.2  | Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl .....                          | 33       |
| 2.2.4.3  | Isomerisierung von PCH-3H.F.F. ....                           | 34       |
| 2.2.4.4  | Berechnung des thermodynamischen Isomerengleichgewichts ..... | 34       |
| 2.2.5    | Modellsubstanz CCP-3O2FF .....                                | 37       |
| 2.3      | Reaktionen an Oberflächen .....                               | 38       |
| 2.3.1    | Adsorption .....  | 38       |
| 2.3.2    | Heterogene Hydrierungen .....                                 | 42       |
| 2.4      | Einsatz von überkritischen Fluiden .....                      | 44       |
| 2.4.1    | Formgebung .....  | 44       |
| 2.4.1.1  | GAS .....   | 45       |
| 2.4.1.2  | PGSS .....  | 46       |
| 2.4.1.3  | RESS .....  | 47       |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.4.1.4  | Modifikation von Polymeren .....   | 48        |
| 2.4.2    | Reaktionen in überkritischen Fluiden .....                                       | 49        |
| 2.4.2.1  | Kohlendioxid als Synthesebaustein .....  | 50        |
| 2.4.2.2  | Phasentransferkatalyse.....  | 51        |
| 2.4.2.3  | Heterogene Hydrierung in SCFs.....   | 52        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil.....</b>   | <b>54</b> |
| 3.1      | Apparatives .....  | 54        |
| 3.1.1    | Sichtzelle .....   | 54        |
| 3.1.2    | Batch-Apparaturen.....   | 57        |
| 3.1.2.1  | Schüttelenten.....   | 57        |
| 3.1.2.2  | Autoklaven.....  | 57        |
| 3.1.3    | Katalysatoren .....  | 59        |
| 3.1.4    | NWA-Anlage.....  | 61        |
| 3.1.4.1  | Flüssiges Edukt und Produkt .....  | 61        |
| 3.1.4.2  | Festes Edukt und Feststoffaustrag .....  | 64        |
| 3.1.4.3  | Flüssiges Edukt mit Feststoffaustrag .....                                       | 66        |
| 3.2      | Versuchsdurchführung .....   | 68        |
| 3.2.1    | Sichtzellenuntersuchungen .....  | 68        |
| 3.2.2    | Katalysatorherstellung .....   | 69        |
| 3.2.3    | Schüttelentenansätze.....  | 69        |
| 3.2.4    | Autoklavenansätze.....   | 70        |
| 3.2.5    | Kontinuierliche Hydrierung flüssiger Flüssigkristallvorstufen.....               | 71        |
| 3.2.6    | Kontinuierliche Hydrierung fester Flüssigkristallvorstufen .....                 | 73        |
| 3.2.7    | Kontinuierliche Hydrierung mit flüssiger Eduktvorlage und Feststoffaustrag ..... | 74        |
| 3.3      | Analytik.....  | 76        |
| 3.3.1    | GC-Analytik .....  | 76        |
| 3.3.2    | HPLC-Analytik.....   | 76        |
| 3.3.3    | Korngrößenverteilung.....  | 77        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>  | <b>78</b> |
| 4.1      | Löslichkeitsuntersuchungen .....   | 78        |
| 4.1.1    | In konventionellen Solventien .....  | 78        |
| 4.1.2    | Sichtzellenmessungen.....  | 80        |
| 4.1.2.1  | PCH-3H.F.F-enyl/ PCH-3H.F.F .....  | 81        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.1.2.2  | CCP-3O2FF-enyl in Kohlendioxid .....                               | 88         |
| 4.1.2.3  | CCP-3O2FF in Kohlendioxid .....                                    | 94         |
| 4.1.2.4  | CCP-3O2FF mit Wasserstoff .....                                    | 95         |
| 4.1.2.5  | Vergleich Enyl/Produkt .....                                       | 97         |
| 4.1.2.6  | Vergleich der Löslichkeiten der LC-Vorstufen in Kohlendioxid ..... | 98         |
| 4.1.2.7  | Jojobaöl/hydriertes Jojobaöl .....                                 | 99         |
| 4.1.2.8  | Fehlerdiskussion .....   | 100        |
| 4.2      | Berechnung des Isomerengleichgewichts .....                        | 102        |
| 4.3      | Batchhydrierung von PCH-3H.F.F-enyl .....                          | 105        |
| 4.3.1    | Palladiumkatalysatoren, Einfluß des Lösungsmittels .....           | 105        |
| 4.3.1.1  | Schüttelentenansätze .....   | 105        |
| 4.3.1.2  | Autoklavenansätze .....  | 108        |
| 4.3.2    | Kohlendioxid: Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks .....           | 116        |
| 4.3.3    | Zusammenfassung Katalysatorscreening Palladium .....               | 118        |
| 4.3.4    | Raney-Nickel, Einfluß des Lösungsmittels .....                     | 120        |
| 4.4      | Kontinuierliche Reaktionsführung mit flüssigem Edukt .....         | 123        |
| 4.4.1    | Verweilzeitrechnung .....  | 123        |
| 4.4.2    | <i>trans</i> -Selektivität .....                                   | 126        |
| 4.4.3    | Kinetische Messungen .....   | 127        |
| 4.4.4    | Fehlerbetrachtung .....  | 130        |
| 4.5      | Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl .....                                | 131        |
| 4.5.1    | Kontinuierliche Hydrierung und Versprühung .....                   | 131        |
| 4.5.1.1  | Partikelgröße .....  | 135        |
| 4.5.1.2  | Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung .....                      | 139        |
| 4.5.2    | Vergleich Batch/NWA-Anlage .....                                   | 140        |
| 4.6      | Kontinuierliche Hydrierung von Jojobaöl .....                      | 141        |
| <b>5</b> | <b>Vergrößerung und Kreislaufführung .....</b>                     | <b>144</b> |
| 5.1      | Einleitung .....   | 144        |
| 5.2      | Fließschema .....  | 144        |
| 5.3      | Scale up Faktor .....  | 145        |
| 5.4      | Entwurf einer Kreislaufführung .....                               | 147        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>                          | <b>149</b> |

|          |                                    |            |
|----------|------------------------------------|------------|
| <b>7</b> | <b>Literatur .....</b>             | <b>154</b> |
| <b>8</b> | <b>Anhang .....</b>                | <b>160</b> |
| 8.1      | Abkürzungsverzeichnis .....        | 160        |
| 8.2      | Symbolverzeichnis .....            | 163        |
| 8.3      | Tabellenverzeichnis.....           | 164        |
| 8.4      | Abbildungsverzeichnis .....        | 168        |
| 8.5      | Gleichungsverzeichnis .....        | 172        |
| 8.6      | Apparateverzeichnis .....          | 174        |
| 8.6.1    | Autoklaven .....                   | 174        |
| 8.6.2    | Kontinuierliche Anlage.....        | 174        |
| 8.7      | Ventilverzeichnis.....             | 175        |
| 8.8      | Chemikalienliste.....              | 179        |
| 8.9      | Versuchsbezeichnungen .....        | 180        |
| 8.10     | Versuchstabellen .....             | 181        |
| 8.11     | Eichkurve des Flowmeters FI1 ..... | 220        |
| 8.12     | HPLC-System und Methode .....      | 220        |
| 8.12.1   | Methode für PCH.....               | 221        |
| 8.12.2   | Methode für CCPO .....             | 222        |
| 8.13     | GC-System und Methode .....        | 223        |

# 1 Aufgabenstellung

Seit einigen Jahren werden vielseitige Anstrengungen unternommen, die Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe einzuschränken, um die Umweltbelastungen, die durch chlorhaltige Verbindungen auftreten, einzudämmen. Daher wird die Suche nach alternativen Lösungsmitteln immer interessanter. Einen potentiellen Ersatz für solche unpolare organische Lösungsmittel stellt überkritisches Kohlendioxid dar. Sein besonderer Vorteil liegt in der einfachen, rückstandsfreien Abtrennung nach vollendeter Reaktion durch Entspannung, denn Kohlendioxid liegt unter Normalbedingungen gasförmig vor. Aufwendige Destillationen oder Kristallisationen zur Lösungsmittelentfernung entfallen.

Des weiteren eignet sich überkritisches Kohlendioxid hervorragend zum Ersatz konventioneller Lösungsmittel bei Mehrphasenreaktionen mit gelösten und gasförmigen Reaktanten, da Gase wie Wasserstoff oder Sauerstoff oberhalb des kritischen Punkts von Kohlendioxid unbegrenzt darin löslich sind. Stofftransporthemmungen, bedingt durch den Phasenübergang Gasphase → Flüssigphase, werden vermieden.

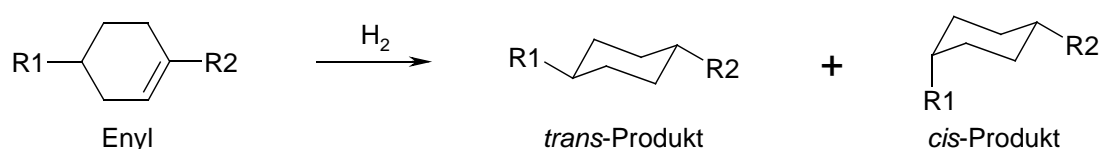
Gerade bei der Entwicklung neuer Technologien wie Reaktionen in überkritischen Medien wird eine kontinuierliche Reaktionsführung angestrebt. Dadurch werden die variablen Kosten gesenkt, und eine gleichbleibende Produktqualität ist gewährleistet. Zusätzlich wird das Reaktorvolumen der Hochdruckapparaturen beschränkt und die Gefahren eingedämmt, die mit einem Hochdruckprozeß (kritischer Druck von Kohlendioxid  $p_{kr} = 74$  bar) verbunden sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Potential von überkritischen Fluiden bei der Synthese von Flüssigkristallen am Beispiel der Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen untersucht werden. Als Weltmarktführer auf dem Gebiet der Flüssigkristallsynthese ist die Merck KGaA auf ständige Verfahrensoptimierung angewiesen. Jeder Syntheseweg beinhaltet viele Reaktionsschritte, von denen mindestens einer eine Hydrierung darstellt. Hierbei spielen Umsatz, Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktion eine entscheidende Rolle.

Da die Löslichkeit der verschiedenen Modellsubstanzen in überkritischen Medien bisher nicht untersucht wurde, war der Bau einer Sichtzelle nötig, um die Phasengleichgewichte der Flüssigkristalle mit verschiedenen Fluiden messen zu können. Ohne deren Kenntnis wäre das Betreiben der kontinuierlichen Anlage nicht möglich gewesen.

Eine Versuchsanlage für die Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen in überkritischen Medien war vorhanden, allerdings beschränkt auf die Umsetzung flüssiger Substanzen [SCH-98]. Feste Edukte oder Produkte konnten nicht verstopfungsfrei gefördert werden. Daher bestand die Aufgabe, die bestehende Apparatur um einen kontinuierlichen Feststoffaustrag zu erweitern. Weiterhin sollte die Flexibilität der Anlage durch Versuche mit anderen Substanzen (Nicht-Flüssigkristalle) getestet werden.

Parallel dazu wurde untersucht, ob mit Hilfe überkritischen Kohlendioxids und neuer Katalysatorsysteme die *trans*-Selektivität der Hydrierung eines 1,4-substituierten Cyclohexenrings gesteigert werden könnte:



Gleichung 1-1 Hydrierung eines 1,4-substituierten Cyclohexenrings.

Dazu wurden verschiedene Metalle und Katalysatorträger batchweise und im kontinuierlichen Betrieb getestet, mit herkömmlichen Hydrierkatalysatoren verglichen und kinetische Messungen zum Einfluß der Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur, Verweilzeit und Wasserstoffkonzentration durchgeführt.

Ein kontinuierlicher Austrag von Kohlendioxid ist trotz seines günstigen Preises und seiner relativen ökologischen Unbedenklichkeit (Treibhauseffekt) für eine Produktionsanlage nicht tragbar. Daher ist eine ressourcensparende Gaskreislaufführung für die Wirtschaftlichkeit einer kontinuierlichen Anlage mit überkritischem Kohlendioxid unvermeidlich. Ein mögliches Konzept wird in dieser Arbeit vorgestellt.



## 2 Einleitung

### 2.1 Überkritische Fluide

Das Phasendiagramm jedes Reinstoffs zeigt mindestens drei Phasengrenzlinien (flüssig/gasförmig: l/g; flüssig/fest: l/s; fest/gasförmig: s/g) und einen Tripelpunkt, an dem Gas- Flüssig- und Feststoffphase nebeneinander vorliegen (Abbildung 2-1) [AT-90]. Die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig endet im sogenannten kritischen Punkt, jenseits dessen keine Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit getroffen werden kann. Die Region oberhalb des kritischen Punkts heißt überkritischer Bereich.

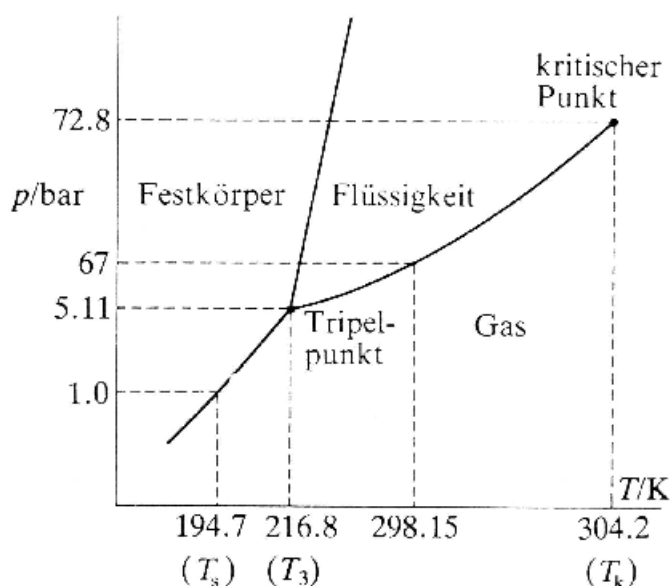


Abbildung 2-1 Phasendiagramm von reinem Kohlendioxid.

Gerade in der Nähe des kritischen Punkts erfahren physikalische Eigenschaften wie Dichte, Viskosität und im Falle von Wasser auch die Dielektrizitätskonstante starke Änderungen.

Überkritische Fluide (supercritical fluids, SCFs) genießen seit einigen Jahren erhöhte Aufmerksamkeit bezüglich ihres Einsatzes als Lösungsmittel für chemische Reaktionen. Abgesehen von Wasser sind die am häufigsten eingesetzten überkritischen Fluide unter Normalbedingungen gasförmig (Kohlendioxid, Propan, Fluoroform, Ethan), was ihre Abtrennung vom Produkt erleichtert. Weitere Vorteile sind die hohe Dichte bei geringer Viskosität und schneller Diffusion (s. Tabelle 2-1) [JE-LE-99]. Dadurch lassen sich unter Umständen hohe Raumzeitausbeuten realisieren.

Tabelle 2-1      *Physikalische Eigenschaften fluiden Medien.*

|                    | Dichte / $\text{kg m}^{-3}$ | Viskosität / $\text{Pa s}$ | Diffusionskoeffizient<br>/ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| <b>Gas</b>         | 1                           | $10^{-5}$                  | $10^{-5}$  |
| <b>SCF</b>         | 300-800                     | $10^{-4}$                  | $10^{-7}$  |
| <b>Flüssigkeit</b> | 1000                        | $10^{-3}$                  | $10^{-9}$  |

Gängige als SCFs verwendete Stoffe und ihre Kosten sind in Tabelle 2-2 zusammengefaßt [JE-LE-99], [RÖ-95].

Tabelle 2-2      *Kritische Parameter ausgesuchter Stoffe.*

| Substanz             | $T_{\text{kr}} / ^\circ\text{C}$ | $p_{\text{kr}} / \text{bar}$ | $\rho_{\text{kr}} / \text{g cm}^{-3}$ | Preis / $\$ \text{kg}^{-1}$ |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{H}_2$         | -240                             | 12,9                         | 0,03                                  | 25                          |
| $\text{N}_2$         | -147                             | 33,8                         | 0,31                                  |                             |
| $\text{CO}_2$        | 31                               | 73,8                         | 0,46                                  | 3                           |
| $\text{N}_2\text{O}$ | 36                               | 72,4                         | 0,45                                  | 50                          |
| Ethan                | 32                               | 48,8                         | 0,21                                  | 100                         |
| Ethen                | 9                                | 50,5                         | 0,21                                  | 16                          |
| Propan               | 97                               | 42,0                         | 0,22                                  | 10                          |
| $\text{NH}_3$        | 132                              | 113,5                        | 0,24                                  | 3                           |
| $\text{CHF}_3$       | 26                               | 48,5                         | 0,52                                  | 125                         |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 374                              | 220,6                        | 0,32                                  |                             |
| $\text{SF}_6$        | 45                               | 37,7                         | 0,74                                  | 50                          |

## 2.1.1 Kohlendioxid

### 2.1.1.1 Eigenschaften

Kohlendioxid ist das meist untersuchte überkritische Lösungsmittel. Es hat viele positive Eigenschaften: Es ist ungiftig, nicht brennbar, chemisch inert und leicht verfügbar. Als Gas löst es sich mäßig bis schlecht in organischen Lösungsmitteln. Am geringsten ist seine Löslichkeit in Wasser mit knapp 0,8 ml/g unter Normalbedingungen (s. Tabelle 2-3) [ULL-01].

*Tabelle 2-3      Löslichkeit von Kohlendioxid in verschiedenen Lösemitteln.*

| Lösemittel | CO <sub>2</sub> -Löslichkeit bei $p = 1013 \text{ mbar}$ ,<br>$T = 293 \text{ K} / \text{ml g}^{-1}$ |
|------------|--|
| Heptan     | 2,8  |
| Toluol     | 3,0  |
| Aceton     | 8,2  |
| Wasser     | 0,78   |

Seine kritischen Parameter von 31 °C und rund 74 bar sind sehr moderat; die kritische Dichte liegt mit  $\rho = 0,46 \text{ g cm}^{-3}$  nur wenig unter der Dichte konventioneller Lösungsmittel bei Normalbedingungen und steigt bei 100 bar auf den Wert von Heptan (s. Tabelle 2-4) an.

*Tabelle 2-4      Dichten verschiedener Lösungsmittel bei Raumtemperatur [ME-00].*

| Medium                        | Dichte / $\text{g cm}^{-3}$ |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Heptan                        | 0,68                        |
| Tetrahydrofuran               | 0,89                        |
| Toluol                        | 0,87                        |
| Chloroform                    | 1,47                        |
| Kohlendioxid (100 bar, 35 °C) | 0,71                        |

Bei Erhöhung der Temperatur fällt die Dichte naturgemäß stark ab. Im Bereich um den kritischen Punkt sind die Änderungen der Dichte am größten. Die in Abbildung 2-2 aufgeführten Dichten sind von einem DOS-Programm ("co2.exe") berechnet, das an der Universität Bochum im Arbeitskreis Wagner geschrieben und an der TU Hamburg Harburg bei Brunner weiterentwickelt wurde [WA-BR].

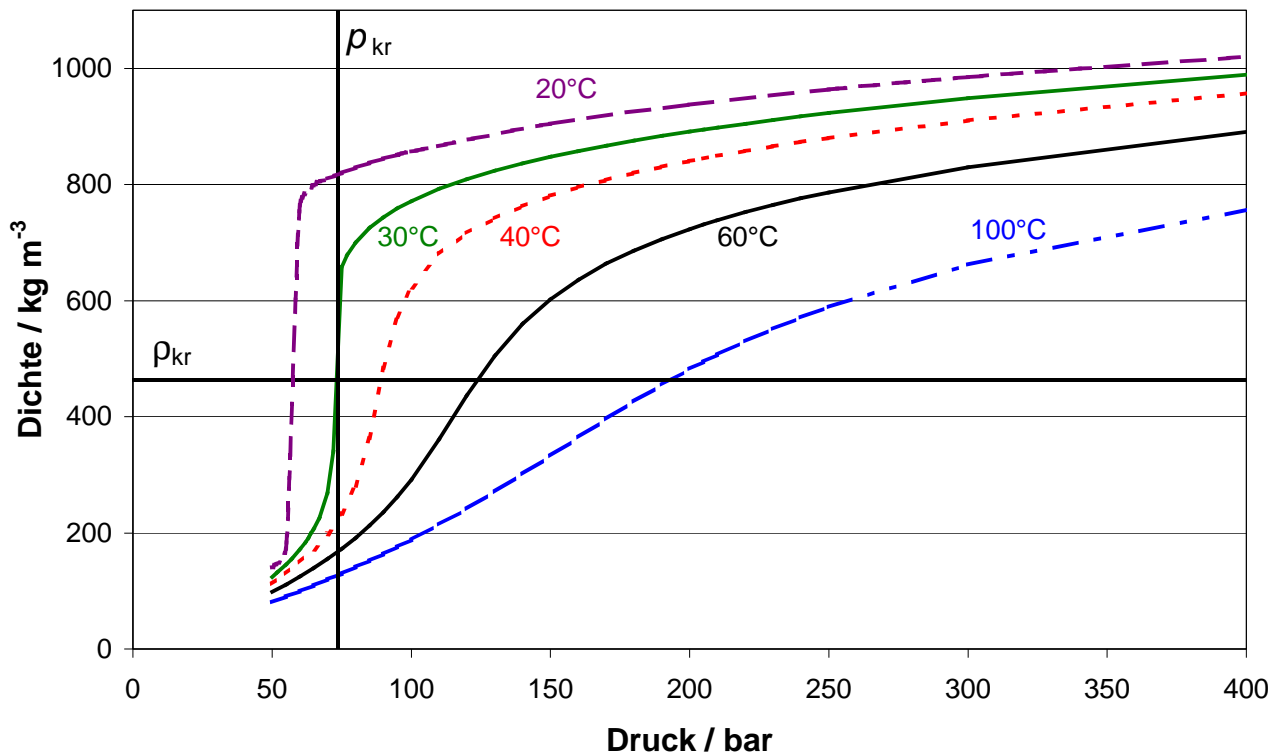


Abbildung 2-2 Dichte von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ( $p_{kr}=74 \text{ bar}$ ,  $T_{kr}=31 \text{ °C}$ ,  $\rho_{kr}=460 \text{ kg m}^{-3}$ ).

Selbstdiffusionskoeffizient und Wärmekapazität sind ebenso wie die Dichte von Druck und Temperatur abhängig (s. Tabelle 2-5, Tabelle 2-6) [LB-80].

Tabelle 2-5 Selbstdiffusionskoeffizient von Kohlendioxid.

| Temperatur / °C | Dichte / g cm <sup>-3</sup> | Diffusionskoeffizient / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
|-----------------|-----------------------------|---|
| 30              | 0,45                        | $5 \cdot 10^{-3}$                                       |
| 40              | 0,70                        | $1,5 \cdot 10^{-4}$                                     |

Die isobare Wärmekapazität liegt bei Kohlendioxid unter überkritischen Bedingungen (59 °C) höher als in der Flüssigphase (20 °C) und erreicht den fünffachen Wert, verglichen mit der Gasphase bei gleicher Temperatur [VDI-97].

*Tabelle 2-6 Spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p$  von  $\text{CO}_2$  in  $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ .*

| <b>Temperatur / °C</b><br><b>Druck / bar</b> | <b>20</b> | <b>30</b> | <b>50</b> |
|--|-----------|-----------|-----------|
| <b>1</b>                                     | 0,846     | 0,855     | 0,874     |
| <b>100</b>                                   | 2,623     | 3,260     | 5,813     |
| <b>200</b>                                   | 2,075     | 2,153     | 2,369     |

Trotz geringer Toxizität muß bei Arbeiten mit Kohlendioxid auf Dichtigkeit und gute Belüftung geachtet werden, denn es unterstützt die Atmung nicht und kann sich, da schwerer als Luft, am Boden ansammeln. Ab einem Gehalt von fünf Volumenprozent in der Umgebungsluft wirkt sich Kohlendioxid stark auf die Konzentrationsfähigkeit aus und kann bei stundenlangem Kontakt narkotisierend und sogar tödlich wirken. Außerdem ist Kohlendioxid mit für den Treibhauseffekt verantwortlich.

Als Nachteile von Kohlendioxid sei auf seine geringe Polarität und damit die beschränkte Löslichkeit vieler polarer Substanzen hingewiesen: Verdichtetes Kohlendioxid läßt sich in bezug auf seine Lösungseigenschaften mit dem konventionellen Solvens Heptan vergleichen. Auch mit zunehmender Molekülmasse sinkt die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen schnell ab [DA-85].

Tabelle 2-7      Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 170 \text{ bar}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

| Substanz            | Löslichkeit / % (g/g) |
|---------------------|-----------------------|
| Alkane, $n \leq 12$ | unbegrenzt            |
| n-Tetradecan        | 16                    |
| n-Octadecan         | 3                     |
| 1-Octadecen         | 10                    |
| Naphthalin          | 2                     |
| n-Heptylalkohol     | 6                     |
| Phenol              | 3                     |
| Benzoessäure        | 0,4                   |

Aus Tabelle 2-7 wird deutlich, daß sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe deutlich besser lösen als ihre gesättigten Analoga (Octadecen löst sich dreimal besser als Octadecan). Das ist wichtig für die Vorhersage der Löslichkeiten der Flüssigkristalle und deren Vorstufen, welche in der vorliegenden Arbeit untersucht werden: Im Vergleich zu den Enylen ist eine geringere Löslichkeit der Hydrierprodukte zu erwarten.

Flüssiges bzw. überkritisches Kohlendioxid zeigt trotz mangelnder Polarität eine erhöhte Affinität zu hoch- oder perfluorierten organischen Verbindungen. Diese Eigenschaft macht man sich bei der Ligandensynthese für die homogene Katalyse in SCFs zunutze (s. Kapitel 2.4.2).

Eine weitere Übersicht über die Löslichkeiten verschiedener organischer Feststoffe in überkritischem Kohlendioxid gibt Lucien [LU-00].

### 2.1.1.2 Herstellung

Kohlendioxid entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und kann daher aus den Rauchgasen konventioneller Kraftwerke gewonnen werden. Seine Konzentration beträgt darin allerdings selten mehr als zehn Prozent, so daß sich die Abtrennung daraus nicht rechnet. Die größte Menge  $\text{CO}_2$  fällt als Nebenprodukt bei der Wasserstoff- oder Ammoniaksynthese an [ULL-01]. Hier wird es mit einer wäßrigen

Monoethanolaminlösung (MEA) chemisch aus dem Gasgemisch absorbiert und später thermisch zurückgewonnen (s. Gleichung 2-1).



*Gleichung 2-1 Bildung von Monoethanolamincarbonat.*

Das Kohlendioxid wird anschließend getrocknet und mit Hilfe von flüssigem Ammoniak bei -12 °C verflüssigt. Dabei werden die meisten gasförmigen Verunreinigungen abgetrennt.

### 2.1.1.3 Anwendung

Ca. 50 % der Gesamtproduktion werden als Baustein bei der Methanol- bzw. Harnstoffsynthese weiterverarbeitet. Weiterhin wird Kohlendioxid in Form von Trockeneis zur Kühlung verwendet. Hauptabnehmer für Kohlendioxid ist die Lebensmittelindustrie zur Herstellung kohlenensäurehaltiger Erfrischungsgetränke.

Als Extraktionsmittel für Hopfen oder Koffein wird es seit Jahrzehnten erfolgreich in technischem Maßstab eingesetzt [ZO-81]. Auch andere Naturstoffe können mit Kohlendioxid extrahiert werden. Die Verwendung als Reaktionsmedium ist ein relativ junges aber sehr stark expandierendes Forschungsgebiet [JE-99a], [BA-99]. In diesem Zusammenhang wird Chemie in sc-Kohlendioxid im angelsächsischen Raum als "Green Chemistry" bezeichnet, weil sich in vielen Fällen ökologisch bedenkliche Lösungsmittel durch das umweltfreundlichere CO<sub>2</sub> ersetzen lassen.

### 2.1.2 Fluoroform

Fluoroform wird aus Methan bzw. dessen chlorierten Derivaten mit Hilfe von Fluorierungsmitteln wie Antimonfluorid (SbF<sub>5</sub>) oder Metallfluoriden hergestellt. Technisch realisiert ist auch die Elektrofluorierung in Flußsäure (HF) gelöster Sulfosäurefluoride (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F) [RÖ-95]. Es wird wie seine chlorierten Analoga Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) als Kühlmittel eingesetzt. (Bezeichnung hierbei R23; "R" steht für "Refrigerant", die erste Ziffer ist um eins größer als die Anzahl der Wasserstoffatome, die 3 weist auf die drei Fluoratome hin.) Die Nomenklatur entspricht der der FCKWs. Die Anzahl von Chloratomen wird aus den freien Valenzen des Kohlenstoffzentralatoms berechnet. CHClF<sub>2</sub> kommt somit die Benennung R22 zu.

Dieser fluorierte Kohlenwasserstoff hat noch etwas mildere kritische Parameter als Kohlendioxid ( $T_{kr} = 26\text{ °C}$ ,  $p_{kr} = 48\text{ bar}$ ). Allerdings fällt dabei der Vorteil der "Green Chemistry" weg, da für seine elektrochemische Synthese große Energiemengen verbraucht werden und die Ausgangsmaterialien ökologisch bedenklich sind. Zusätzlich sind die FCKWs inklusive Fluoroform in erhöhtem Maße für den Treibhauseffekt verantwortlich (alle FCKWs zusammengekommen sind zu einem Sechstel beteiligt [RÖ-95]). Am Ozonabbau hat das chlorfreie Fluoroform keinen Anteil. Wegen seiner direkten Ungiftigkeit für den Menschen und höherer Polarität als Kohlendioxid (relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 4 - 6$ ) wird es dennoch zum Lösen polarer Stoffe in überkritischen Fluiden verwendet, z. B. bei enantioselektive Reaktionen [JE-99], [Mi-00].

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  gibt an, um welchen Faktor ein Medium mit dielektrischen Eigenschaften die Kapazität  $C$  eines im Vakuum befindlichen Kondensators erhöht, wenn das Dielektrikum zwischen den beiden Kondensatorplatten eingefüllt wird.

$$\epsilon = \frac{C(\text{Dielektrikum})}{C(\text{Vakuum})}$$

*Gleichung 2-2    Definition der relativen Dielektrizitätskonstante.*

Da der Preis von Fluoroform mit 125 \$ pro kg 40 mal höher liegt als der von Kohlendioxid (s. Tabelle 2-2), ist der Einsatz von Fluoroform auf Produkte mit sehr hoher Wertschöpfung (Pharmasubstanzen etc.) beschränkt.



Zum physikalischen Verhalten von Fluoroform gibt es deutlich weniger Literatur als zu Kohlendioxid. Abbildung 2-3 zeigt daher nur unvollständige Kurven der Dichteabhängigkeit vom Druck. Die Daten wurden von Aizpiri et al. empirisch ermittelt und mit Computermodellen verglichen. So wurde die Richtigkeit des Modells für Vorhersagen sichergestellt [AI-91].

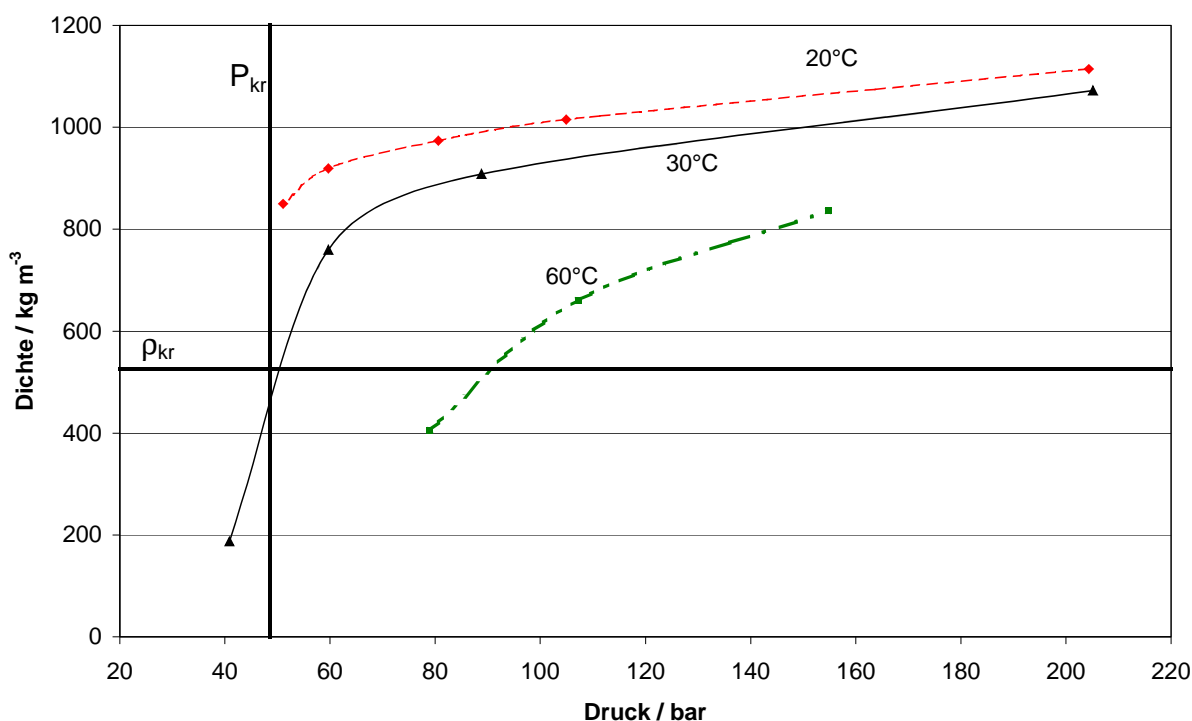


Abbildung 2-3 Änderung der Dichte von Fluoroform mit dem Druck ( $p_{kr} = 48$  bar,  $T_{kr} = 26$  °C,  $\rho_{kr} = 520$  kg m<sup>-3</sup>).

Alle untersuchten Flüssigkristalle lösen sich sehr gut in Chloroform, welches mit  $\epsilon = 4,8$  eine dem Fluoroform sehr ähnliche relative Dielektrizitätskonstante aufweist. Somit wurden in Erwartung höherer Löslichkeiten der leicht polaren Flüssigkristallvorstufen Sichtzellenuntersuchungen auch in überkritischem Fluoroform durchgeführt.

Zur Veranschaulichung sei in Tabelle 2-8 die Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  mit dem Druck bei Zimmertemperatur aufgeführt.

Tabelle 2-8 Druckabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante.

| Lösungsmittel             | $\epsilon$ (1 bar) | $\epsilon$ (100 bar) | $\epsilon$ (200 bar) |
|---------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Kohlendioxid <sup>1</sup> | 1                  | 1,6                  | 1,6                  |
| Fluoroform <sup>2</sup>   | 1                  | 7                    | 8                    |
| Wasser <sup>3</sup>       | 78                 | 30                   | 2                    |

<sup>1</sup> [JE-LE-99], <sup>2</sup> [DO-88], <sup>3</sup> [HA-88]

Der Verlauf der rel. Dielektrizitätskonstante ist in Abbildung 2-4 graphisch dargestellt [JE-LE-99]. Gezeigt ist die Änderung bei einer Temperatur knapp über dem kritischen Wert ( $T_r = 1,01-1,04$ ).  $T_r$  ist hierbei die reduzierte Temperatur, die über Gleichung 2-3 definiert ist:

$$T_r = \frac{T}{T_{kr}}.$$

Gleichung 2-3 Definition der reduzierten Temperatur  $T_r$  ( $T$  = Isttemperatur,  $T_{kr}$  = kritische Temperatur).

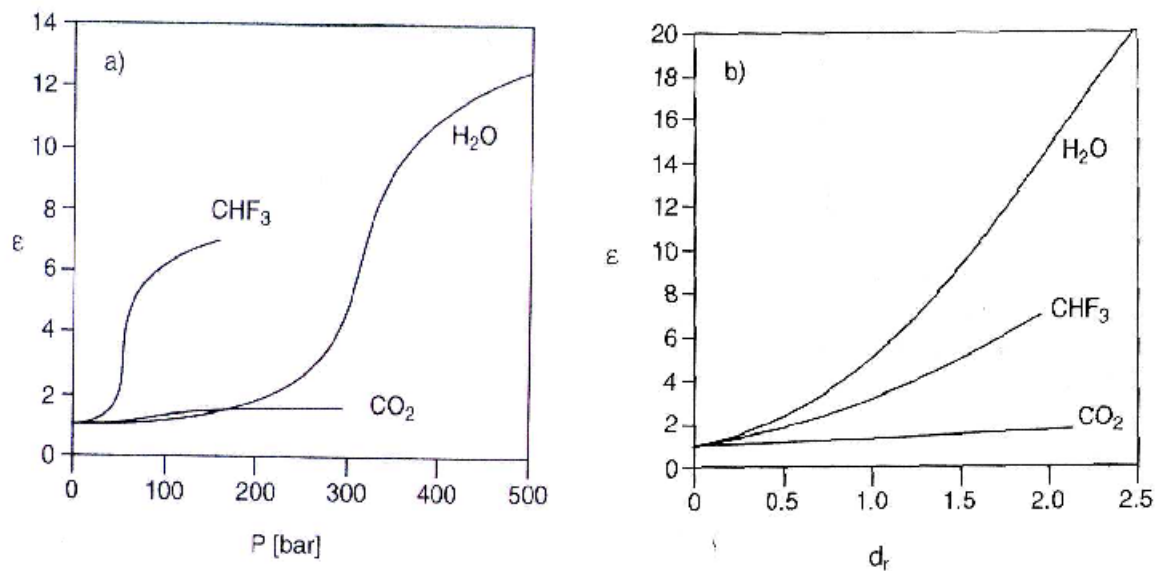


Abbildung 2-4 Relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bei den reduzierten Temperaturen von  $T_r(\text{CO}_2) = 1,03$ ;  $T_r(\text{CHF}_3) = 1,01$ ;  $T_r(\text{H}_2\text{O}) = 1,04$ .

Die relative Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid bleibt über den gesamten Druck- und Temperaturbereich sehr klein ( $\epsilon = 1,6$ ), während sich die Dielektrizitätskonstante von Wasser und Fluoroform bei Erhöhung des Drucks bzw. der Dichte steigert (bei Fluoroform von  $\epsilon = 3$  bei 50 bar auf  $\epsilon = 7$  bei 150 bar).

### 2.1.3 Propan

Propan gewinnt man aus Erdgas oder Erdölcrackgasen. Der größte Anteil wird zu Ethylen und Propylen verarbeitet, in Verbindung mit Butan wird es aber auch als Ersatz von FCKWs als Treibmittel in Spraydosen eingesetzt.

Propan ist nach Kohlendioxid das am häufigsten verwendete SCF. Seine kritischen Parameter sind nicht ganz so mild wie die von Kohlendioxid ( $p_{kr} = 42$  bar,  $T_{kr} = 97$  °C). Es ist relativ günstig (in der erforderlichen Reinheit von 99,95 % 10 \$/kg, s. Tabelle 2-2), hat aber den entscheidenden Nachteil, brennbar zu sein. Das sind zwar die meisten organischen Lösungsmittel, hinzu kommt aber, daß Propan geruchlos und leicht flüchtig ist. Daher müssen erhöhte Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Außerdem ist Propan weniger inert als Kohlendioxid (z. B. gegenüber Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln), so daß sein Einsatzgebiet beschränkt ist. Das Lösungsvermögen für Moleküle mit hoher Molmasse ist allerdings größer als bei Kohlendioxid, daher kann sich der Einsatz von Propan für einige Anwendungsgebiete lohnen [HÄ-01].

Die kritische Dichte ist mit  $\rho_{kr} = 220$  kg m<sup>-3</sup> noch nicht einmal halb so hoch wie die von Kohlendioxid ( $\rho_{kr} = 460$  kg m<sup>-3</sup>) und steigt bei hohen Drücken auch nur auf Werte zwischen 400 und 550 kg m<sup>-3</sup> an (s. Abbildung 2-5). Dieser Dichtebereich liegt etwas unterhalb der Werte für Flüssigkeiten (s. Tabelle 2-4, S. 9).

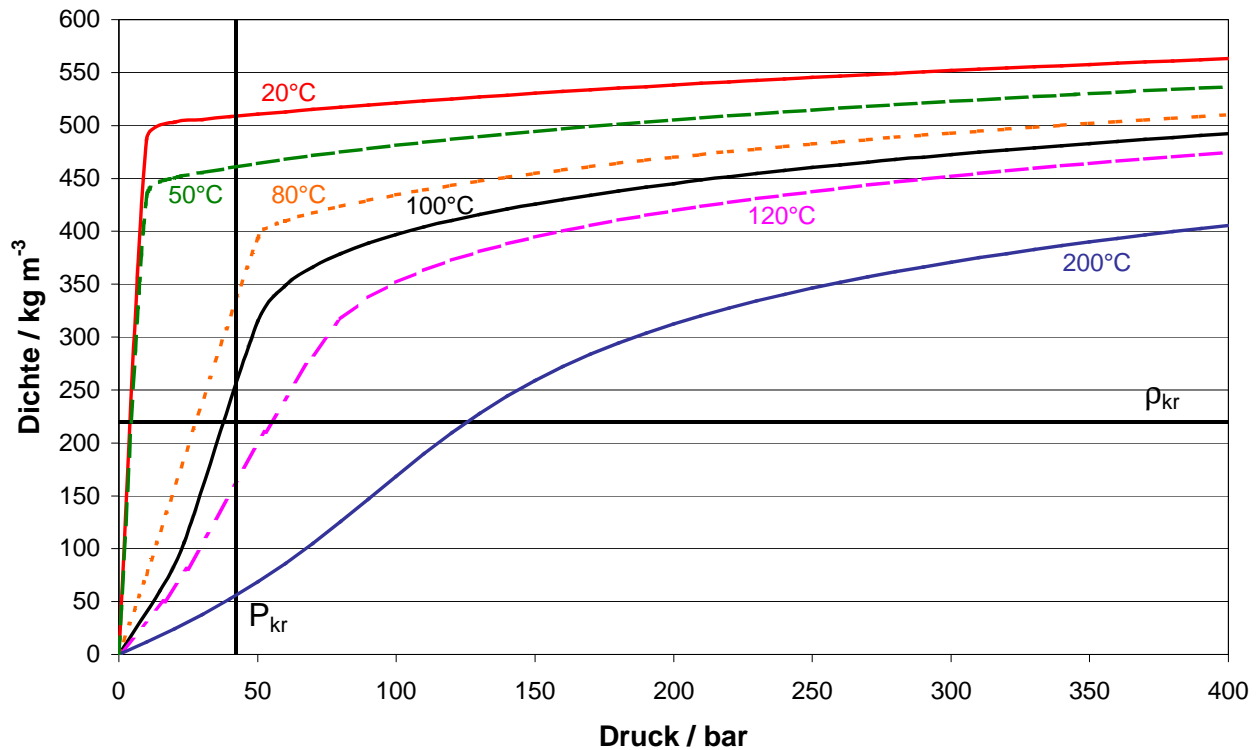


Abbildung 2-5 Dichte von Propan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ( $p_{kr} = 42 \text{ bar}$ ,  $T_{kr} = 97 \text{ °C}$ ,  $\rho_{kr} = 220 \text{ kg m}^{-3}$ ).

Die Dichteberechnung erfolgte unter Verwendung des Gleichungs- und Parametersatzes von Miyamoto und Watanabe [MW-00]. Das Programm befindet sich auf der Homepage des amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST), welches diesen Service kostenfrei anbietet [NIST].

### 2.1.4 Binäre Gemische

Abhängig von ihrem Mischungsverhalten im überkritischen Bereich unterscheidet man bei Gemischen zweier Reinstoffe zwei Klassen von Phasendiagrammen, bezeichnet mit I und II [VK-80]. In Klasse I werden alle binären Mischungen zusammengefaßt, die sich aus zwei Komponenten mit ähnlichen kritischen Parametern zusammensetzen. Diese binären Gemische weisen bei jeder beliebigen Zusammensetzung einen kritischen Punkt auf, jenseits dessen nur noch eine homogene Phase existiert. Obwohl der Begriff „überkritisch“ exakt nur für Reinstoffe definiert ist, spricht man von kritischen Punkten und bei der Verbindung dieser Punkte von einer kritischen Linie.

Phasendiagramme der Klasse II beinhalten Mischungen von Fluiden mit Feststoffen oder mit schwerflüchtigen flüssigen Substanzen, die sich auch oberhalb der kritischen Temperatur des Fluids kaum in diesem lösen und eine Siedetemperatur weit oberhalb der des Fluids aufweisen.

Die beiden Klassen teilen sich weiterhin auf in sechs Typen von Phasendiagrammen. Die Typen I, II und VI gehören zur Klasse I, Typen III, IV und V zur Klasse II (s. Tabelle 2-9).

*Tabelle 2-9 Klassen und Typen von Phasendiagrammen binärer Gemische.*

| Klasse | Typ        | kritische Linie   |
|--------|------------|-------------------|
| I      | I, II, VI  | durchgehend       |
| II     | III, IV, V | diskontinuierlich |

Innerhalb einer Klasse unterscheiden sich die Diagramme im wesentlichen im Mischungsverhalten der Komponenten unterhalb der kritischen Parameter des Fluids. Da dieser Bereich für Extraktionen und Reaktionen in SCFs von geringer Bedeutung ist, soll auf die einzelnen Unterschiede hier nicht eingegangen werden, sondern aus den beiden Klassen wird je ein Typ exemplarisch beschrieben.

Das Verhalten der Mischungen und das dazugehörige Phasendiagramm kann sehr kompliziert sein. Als vereinfachte Darstellungsweise wählt man daher oft die Projektion des dreidimensionalen  $p$ - $T$ - $x$  Diagramms auf die  $p$ - $T$  Ebene (s. Abbildung 2-6).

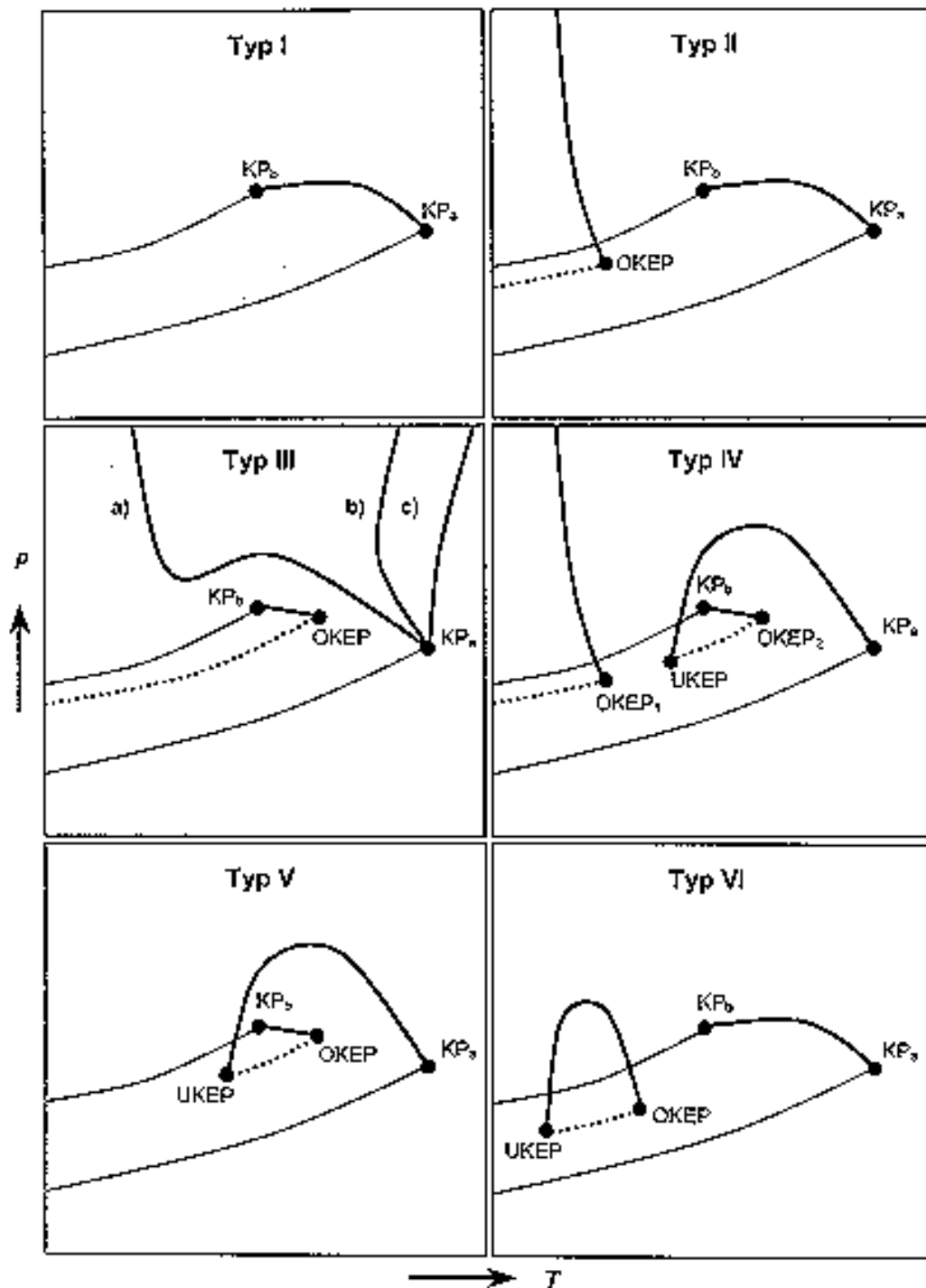


Abbildung 2-6 Klassifizierung der kritischen Kurven binärer Systeme nach van Konynenburg und Scott [VK-80]:

$KP_a$ : kritischer Punkt des Reinstoffs a,  $KP_b$ : kritischer Punkt des Reinstoffs b, UKEP: unterer kritischer Endpunkt, OKEP: oberer kritischer Endpunkt, —: Dampfdruckkurve des Reinstoffs, —: kritische Kurve, .....: Dreiphasengrenzlinie.

In manchen Quellen hat sich eine etwas andere Nomenklatur durchgesetzt: dort wird von zwei Typen gesprochen, die sich in sechs Klassen aufteilen [JE-LE-99].

### 2.1.4.1 Typ I

Da Gase untereinander unbegrenzt mischbar sind, sind auch Gasmischungen im überkritischen Zustand miteinander mischbar. Beispiele für Phasendiagramme des Typs I (s. Abbildung 2-7) sind Gasmischungen wie Argon/Stickstoff.

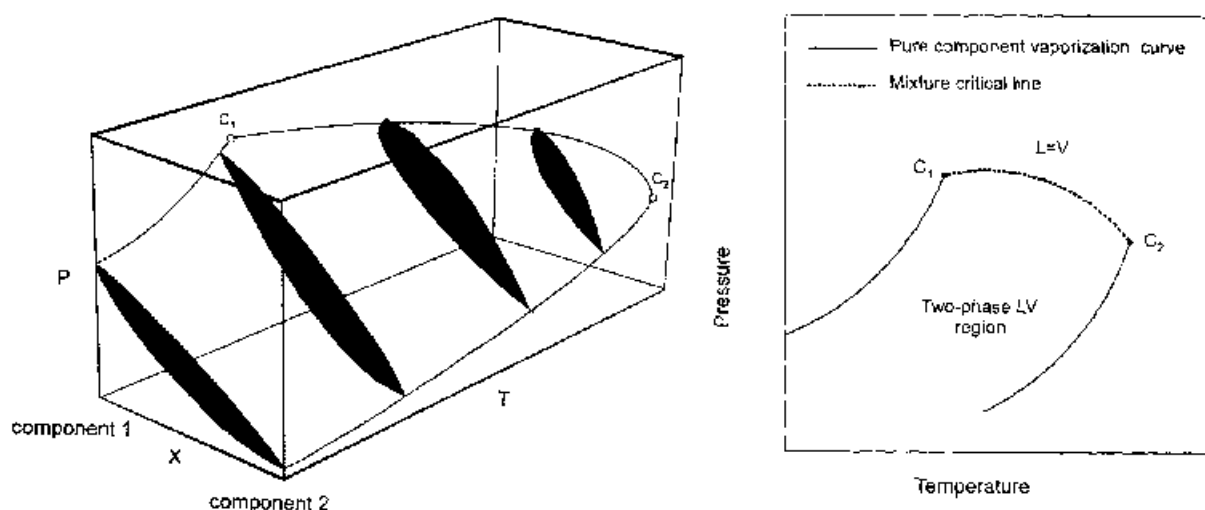


Abbildung 2-7 Phasendiagramm Typ I [JE-LE-99].

Links ist das dreidimensionale  $p, T, x$ -Diagramm abgebildet, welches auf der rechten Seite auf die  $p, T$ -Ebene projiziert ist. Gezeigt ist nicht das komplette Phasendiagramm, sondern nur der Gas/Flüssig-Ast der reinen Fluide (component 1; component 2), der jeweils im kritischen Punkt des Reinstoffs endet ( $C_1$ ;  $C_2$ ). Der kritische Punkt von Komponente 1 ( $C_1$ ) liegt bei tieferer Temperatur als der von Komponente 2 ( $C_2$ ). Die beiden kritischen Punkte sind durch eine sogenannte kritische Linie ( $L=V$ ) durchgehend verbunden. Diese Linie repräsentiert die Veränderungen der kritischen Daten bei Variation der Zusammensetzung. Der kritische Druck einer Zusammensetzung kann höher sein als der Druck der jeweiligen Einzelkomponenten, dann weist die kritische Linie ein Maximum auf. Oberhalb des kritischen Punkts der Komponente 2 existiert bei jedem Druck/ jeder Temperatur eine homogene Phase.

Ein für diese Arbeit relevantes Beispiel für ein Gemisch des Typs I ist im folgenden beschrieben:

### Fluoroform-Kohlendioxid

Suehiro et al. untersuchten Mischungen aus Kohlendioxid und Fluoroform bei verschiedenen Zusammensetzungen  $\{x \text{ CO}_2 + (1-x) \text{ CHF}_3\}$  mit  $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$  auf ihre kritischen Parameter hin [SU-96], [SU-97]. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 dargestellt. Die Werte für reines Fluoroform stammen von Aizpiri [AI-91].

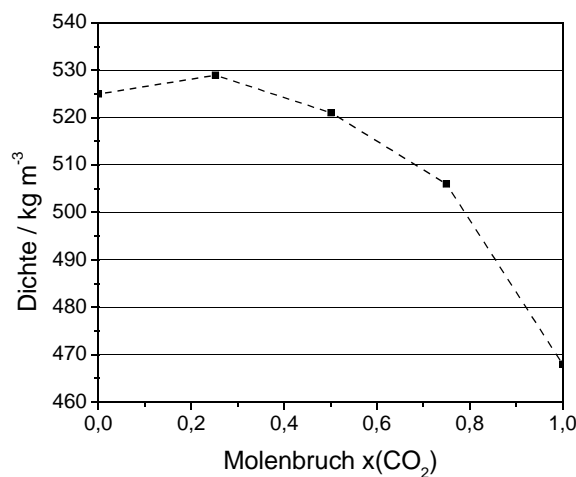


Abbildung 2-8 Abhängigkeit der kritischen Dichte im System  $\text{CO}_2/\text{CHF}_3$  vom Stoffmengenanteil  $x$  an Kohlendioxid.

Die beiden Fluide mischen sich vollständig, die kritische Temperatur steigt stetig vom Wert für reines Fluoroform zur kritischen Temperatur von Kohlendioxid, ebenso der kritische Druck. Die kritische Dichte läuft durch ein Maximum bei  $x = 0,25$ .

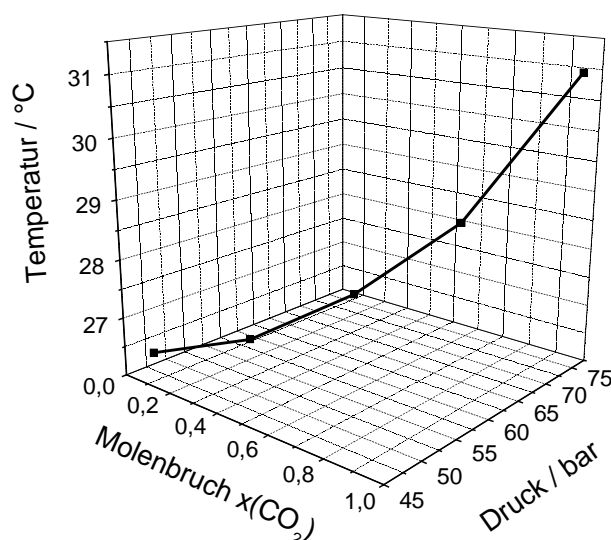


Abbildung 2-9 Abhängigkeit der kritischen Parameter Temperatur und Druck im System  $\text{CO}_2/\text{CHF}_3$  vom Stoffmengenanteil an Kohlendioxid.



### Einsatz von Modifiern

Die Eigenschaften überkritischer Lösungen können durch Zusätze erheblich verändert werden. In Kohlendioxid wurden verschiedenste Lösungsmittel als sogenannte Modifier getestet, vorausgesetzt, sie lösen sich im untersuchten Druck/Temperaturbereich vollständig. Ein Modifier soll eine bestimmte Eigenschaft auf das Fluid übertragen. So läßt sich durch Zugabe von Methanol die Polarität des Fluids erhöhen, während Toluol die Affinität zu aromatischen Verbindungen steigert [CL-98].

Tabelle 2-10 gibt eine Übersicht über häufig verwendete Modifier und ihre kritischen Parameter [PA-92], [RE-87]:

*Tabelle 2-10      Ausgewählte Modifier.*

| <b>Substanz</b> | <b><math>T_{kr}</math> / K</b> | <b><math>p_{kr}</math> / bar</b> |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Methanol        | 513                            | 81                               |
| Ethanol         | 514                            | 61                               |
| Aceton          | 508                            | 48                               |
| Dichlormethan   | 510                            | 63                               |
| Chloroform      | 536                            | 54                               |
| Toluol          | 592                            | 41                               |

Zum Vergleich:

|              |    |    |
|--------------|----|----|
| Kohlendioxid | 31 | 74 |
|--------------|----|----|

Die Löslichkeit einer Substanz in überkritischem Kohlendioxid kann schon durch wenige Massenprozent eines geeigneten Modifiers erhöht werden. Das liegt am Auftreten von Oberflächeneffekten. Ein Modifier kann in das Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht einer Verbindung an einer Oberfläche eingreifen, indem er ein desorbiertes Teilchen solvatisiert, so daß eine erneute Adsorption verhindert wird [CL-98].

### 2.1.4.2 Typ III

Zum Phasendiagramme vom Typ III gehören z. B. Kohlendioxid/Wasser, aber auch die Mischungen von Kohlendioxid mit den hier untersuchten Flüssigkristallvorstufen. Abbildung 2-6 zeigt als Beispiel für Typ III ein binäres Gemisch einer Flüssigkeit mit einem Fluid. Für diese Arbeit sind Gemische mit Feststoffen interessant. Diese Variation eines Phasendiagramms vom Typ III ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

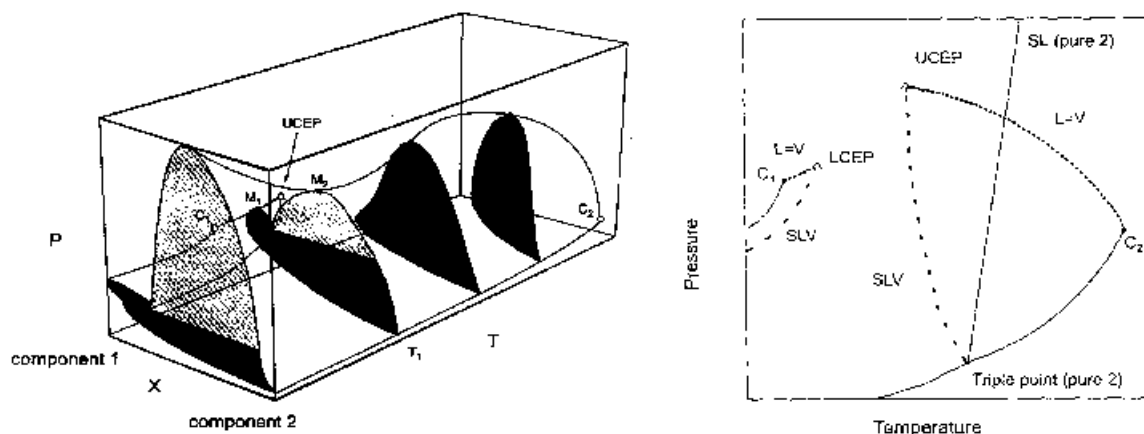


Abbildung 2-10 Phasendiagramm vom Typ III bei fester Komponente 2 [JE-LE-99],  
Erläuterungen s. Text.

Da die feste Komponente einen Schmelzpunkt oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels hat, genügt es nicht, die beiden einzelnen Gas/Flüssig-Äste der Phasendiagramme einzubeziehen, sondern das komplette Reinstoffdiagramm von Komponente 2 spielt eine Rolle.

Die Substanzen sind nicht mehr in jedem Verhältnis mischbar, daher existiert hier keine kontinuierliche kritische Linie. Es entstehen neue mehrphasige Regionen und Phasengrenzlinien. Ist das Substrat ein Feststoff, existiert häufig kein Druck- bzw. Temperaturbereich, in dem Kohlendioxid und Feststoff nebeneinander als Flüssigkeiten vorliegen, da der Tripelpunkt des Substrats oberhalb des kritischen Punkts des Lösungsmittels zu liegen kommt. Auch wenn sich nur geringe Mengen Feststoff im Fluid lösen, wird umgekehrt oft ein erheblicher Anteil Fluid im Feststoff gelöst, so daß sich, ausgehend von den kritischen Punkten der Reinstoffe, wiederum kritische Linien ausbilden, die jedoch in einem unteren (engl.: LCEP, Abbildung 2-10; deutsch: UKEP, Abbildung 2-6) bzw. oberen kritischen Endpunkt (UCEP oder OKEP) enden. Die beiden Endpunkte liegen im Diagramm weit voneinander entfernt.

Im Temperaturbereich dazwischen existiert je nach Molenbruch des Fluids ein zweiphasiges Gemisch aus Feststoff und Fluid oder eine fluide Phase, in der wenig Substanz 2 gelöst ist.

Löst sich genug Fluid im Feststoff, so schmilzt die feste Phase auf. Das geschieht bei Temperaturen unterhalb des eigentlichen Schmelzpunkts der Verbindung, daher spricht man von einer Schmelzpunkterniedrigung, obwohl dabei kein reiner Feststoff vorliegt. Das Schmelzen beginnt an einer Dreiphasengrenzlinie (fest, flüssig, gasförmig: SLV) links von der Fest/Flüssig-Phasengrenzlinie des Reinstoffs (fest, flüssig: SL pure 2). Jene endet im oberen kritischen Endpunkt (UCEP) und markiert ein Dreiphasengebiet, in dem Feststoff, Flüssigkeit und überkritische Phase koexistieren. Bei Naphthalin macht diese Schmelzpunkterniedrigung immerhin 17 K aus (von 84 auf 67 °C) [MC-80].

Es gibt viele Faktoren, die die Löslichkeit flüssiger oder fester Substanzen bestimmen. Diese sind insbesondere die Dichte des Lösungsmittels und die Wechselwirkungen zwischen Medium und Substrat (Dipole, Wasserstoffbrückenbindungen etc.). Bei Kohlendioxid als unpolarem Lösungsmittel (trotz seines hohen Quadrupolmoments) ändert sich die relative Dielektrizitätskonstante mit Druck und Temperatur kaum (von  $\epsilon = 1,0$  auf  $\epsilon = 1,6$  im Gegensatz zu Wasser, s. Abbildung 2-4), so daß damit keine Veränderung der Lösungseigenschaften erzielt werden kann (abgesehen vom Einsatz von Modifiern). Ganz anders verhält es sich mit den Parametern Dichte und Temperatur.

Mit zunehmendem Druck und damit erhöhter Dichte zeigen viele Substanzen bessere Löslichkeiten. Dagegen kann durch Temperaturerhöhung und damit einher gehender Verringerung der Dichte eine Fällung erreicht werden. Andererseits muß zur Auflösung eines Stoffes eine Lösungsenthalpie aufgebracht werden, hierbei ist eine erhöhte Temperatur förderlich. Diese beiden gegensätzlichen Temperaturphänomene führen oftmals zu einem "turn-over" Effekt, das heißt, die Löslichkeit wird bei Erhöhung der Temperatur wegen der Dichteverringering erst niedriger, um bei weiterer Temperaturerhöhung anzusteigen.

Das Verhalten von Feststoffen in komprimierten Gasen ist in Abbildung 2-11 veranschaulicht: Die Kurve beginnt beim reinen Feststoff am Punkt  $x_2 = 1$  (A). Danach fällt die Löslichkeit steil ab (Bereich B), um bei weiterer Komprimierung des Gases im Bereich um den kritischen Druck (C) stark zuzunehmen (starker Anstieg der Dichte). Bei erneutem Druckanstieg kann die Löslichkeit entweder gleichbleiben (Kurve D), sich weiter steigern, wenn in dieser Region eine kritische Linie existiert (F), oder sich sogar verringern (E), wenn durch den zunehmenden Druck die Abstoßungskräfte zwischen Lösungsmittel und Feststoff besonders stark werden.

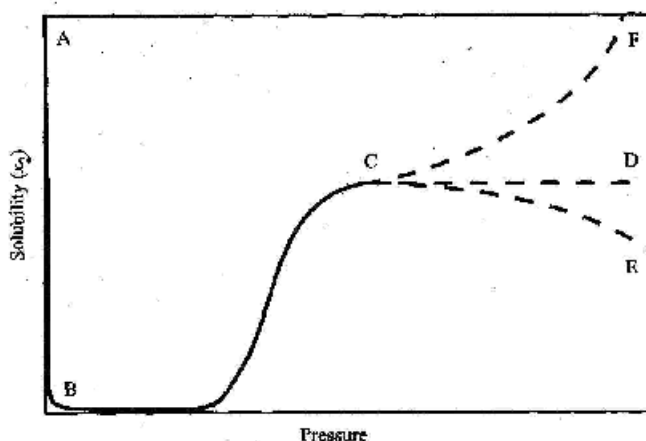


Abbildung 2-11 Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit eines Feststoffs in überkritischen Medien [CL-98], Erläuterungen s. Text.

### Kohlendioxid-Wasserstoff

Ebenso unter Phasendiagramme des Typs III können Gemische zweier Stoffe fallen, die unter Normalbedingungen beide gasförmig sind. Für Hydrierungen ist das System Wasserstoff/Kohlendioxid von Bedeutung. Die beiden sind oberhalb des kritischen Punktes von reinem Kohlendioxid beliebig miteinander mischbar. Unterhalb der kritischen Parameter von  $\text{CO}_2$  bildet sich bei Zugabe von Wasserstoff eine kritische Linie aus, die einen oberen kritischen Endpunkt aufweist. Abbildung 2-12 zeigt die  $p,T$ -Projektion des Phasendiagramms [TSA-81].  $P_{\text{tr}}$  repräsentiert den Tripelpunkt von  $\text{CO}_2$ ,  $P_{\text{kr}}$  seinen kritischen Punkt, SL beschreibt die Phasengrenzlinie fest/flüssig des reinen Kohlendioxids. SLV zeigt die Projektion der Dreiphasengrenzlinie fest/flüssig/gasförmig auf die  $p,T$ -Ebene. KEP ist der kritische Endpunkt. Die kritischen Drücke der Mischungen liegen deutlich über denen der Reinstoffe. Der obere kritische Endpunkt (bei ca.  $-40^\circ\text{C}$ ) liegt bei einem Druck von nahezu 2000 bar. Um sicherzugehen, daß sich bei Hydrierreaktionen nur

eine fluide Phase ausbildet, sollte man also oberhalb der kritischen Parameter von Kohlendioxid arbeiten. Da die Dreiphasengrenzlinie SLV bei tieferer Temperatur liegt als die Phasengrenzlinie SL, gefriert Kohlendioxid bei Anwesenheit von Wasserstoff erst bei tieferer Temperatur (Schmelzpunktniedrigung). (Der kritische Punkt von Wasserstoff liegt weit links außerhalb der Darstellung bei 13 bar und 33 K.)

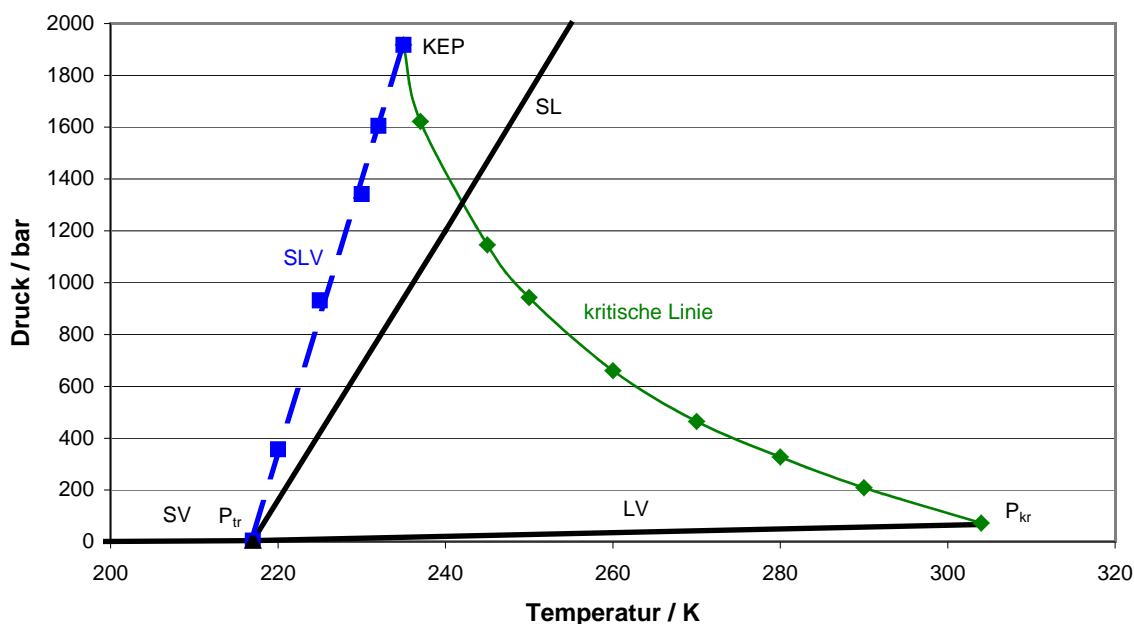


Abbildung 2-12 Verlauf der kritischen Linie in Kohlendioxid/Wasserstoffgemischen; SL: Phasengrenzlinie flüssig/fest von reinem CO<sub>2</sub>, LV: Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig von reinem CO<sub>2</sub>, SV: Phasengrenzlinie fest/gasförmig von reinem CO<sub>2</sub>; KEP: kritischer Endpunkt ( $p = 1920 \text{ bar}$ ,  $T = 235 \text{ K}$ ,  $x_{H_2} = 0,64$ ); SLV: Dreiphasengrenzlinie fest/flüssig/gasförmig.

Das Lösungsverhalten von Feststoffen oder Flüssigkeiten in überkritischen Fluiden ist also sehr kompliziert und kaum vorhersagbar [VE-98], [DH-96]. Es gibt auch Versuche, experimentelle Daten mit Computersimulationen zu korrelieren, aber bisher sind die daraus resultierenden Gleichungen nur in einem engen Druck- und Temperaturbereich gültig [KE-01].

Qualitativ gilt die Beschreibung der Phasendiagramme auch für Mehrstoffgemische. Aufgrund ihrer Bedeutung für Hydrierungen und Hydroformylierungen in überkritischem Kohlendioxid gibt es für ternäre Gemische mit Wasserstoff einige experimentelle Daten [FR-86] und Versuche, Phasentrennung und kritische Linien zu berechnen [ER-00].

## 2.2 Flüssigkristalle

### 2.2.1 Einführung

Flüssigkristalline Substanzen finden hauptsächlich Verwendung in Displays für Telefone, Taschenrechner (liquid crystal displays, LCDs), Computerbildschirme etc. Ihr Anwendungsbereich vergrößert sich ständig. Der weltweite Bedarf liegt bei rund 55 Tonnen/Jahr, die Firma Merck KGaA ist mit über 50 % an der Weltproduktion beteiligt [KI-99].

Die Besonderheit bei flüssigkristallinen Verbindungen ist das Vorhandensein einer oder mehrerer flüssigkristalliner Phasen. Innerhalb substanzspezifischer Temperaturgrenzen liegt der Stoff zwar flüssig vor, hat aber eine höhere Ordnung als eine Flüssigkeit: Die Moleküle sind nicht völlig frei in der Lösung beweglich, sondern nehmen eine bestimmte Position zueinander ein. Dazu müssen die Substanzen ein Dipolmoment aufweisen, durch dessen Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte sie sich gegenseitig orientieren.

Um diese Eigenschaften zu erreichen, ist der Aufbau flüssigkristalliner Substanzen häufig ähnlich: Die stäbchenförmigen Moleküle setzt sich zusammen aus einem Alkylrest, einem Mittelteil aus aliphatischen und/oder aromatischen Ringen und einer polaren Kopfgruppe. Gängig sind hierbei Fluor- und Cyanogruppen, aber auch perfluorierte Alkylgruppen wie  $\text{CF}_3$  oder andere fluorierte Gruppen ( $\text{SF}_5$ ).

Eine der Stammsubstanzen der Merckschen Flüssigkristallverbindungen wurde erstmals 1976 von R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl synthetisiert und trägt den Namen 4-(*trans*-4-Pentyl-cyclohexyl)-benzonitril, kurz PCH-5 (s. Abbildung 2-13).

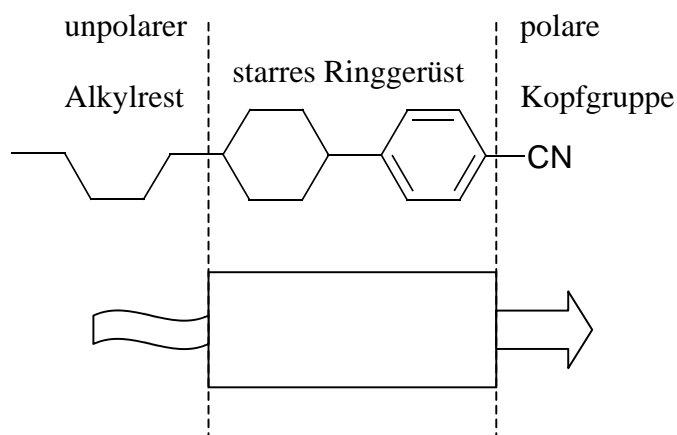


Abbildung 2-13 Aufbau des Flüssigkristallmoleküls PCH-5.

Die Cyanogruppe hat aber den Nachteil, daß sich die Moleküle zwar an ihrer Längsachse orientieren, dabei aber antiparallel ausrichten, so daß ein -CN-Rest neben einem NC-Rest zu liegen kommt. Daher werden seit 1985 bei Merck vorwiegend "Super Fluorinated Materials" (SFMs) produziert, die zur Erhöhung des Dipolmoments eine fluoriierte Kopfgruppe aufweisen. Dazu zählt z. B. das in dieser Arbeit als Modellsubstanz verwendete PCH-3.H.F.F (Vergleich Kapitel 2.2.4). Eine *trans*-Ausrichtung der Substituenten am aliphatischen Ring ist dabei für die Linearität der Moleküle von entscheidender Bedeutung.

### 2.2.2 Phasenverhalten

Je nach Ordnungsgrad unterscheidet man zwischen nematischem, smektischem, oder cholesterischem Verhalten. Die nematische Phase zeichnet sich durch eine Orientierung der Moleküle längs einer Vorzugsrichtung aus. Smektische Flüssigkristalle ordnen sich ebenfalls parallel zueinander an, zusätzlich bilden die Moleküle Schichten in der fluiden Phase aus, dadurch entsteht eine zweidimensionale Ordnung (s. Abbildung 2-15). Den höchsten Ordnungsgrad weisen cholesterische Phasen auf. Sie treten häufig bei chiralen Verbindungen und einigen Naturstoffen auf. Ihren Namen hat dieser Zustand von der ersten entdeckten cholesterischen Substanz, dem Cholesterin. Die Besonderheit der cholesterischen Phase liegt darin, daß die Moleküle sich nicht parallel zueinander anordnen, sondern immer einen bestimmten Winkel zum Molekül ober- und unterhalb einnehmen. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Helix mit einer charakteristischen Ganghöhe (englisch: pitch), nach der die Moleküle eine 360 ° Drehung abgeschlossen haben.

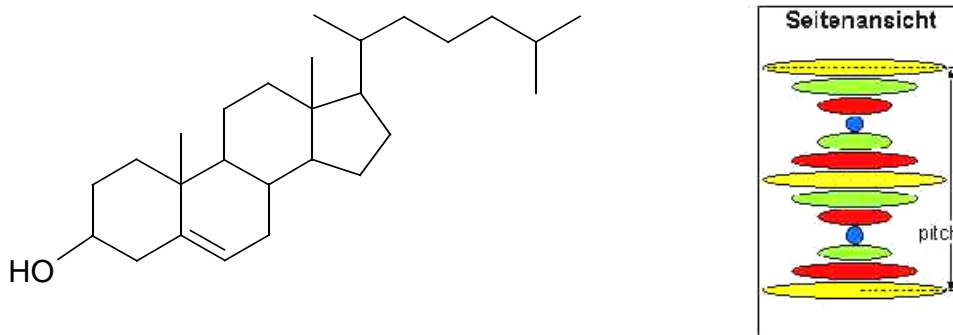


Abbildung 2-14 Cholesterin (links) und cholesterisches Verhalten (rechts).

Eine Substanz kann mit steigender Temperatur auch mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen (s. Abbildung 2-15):

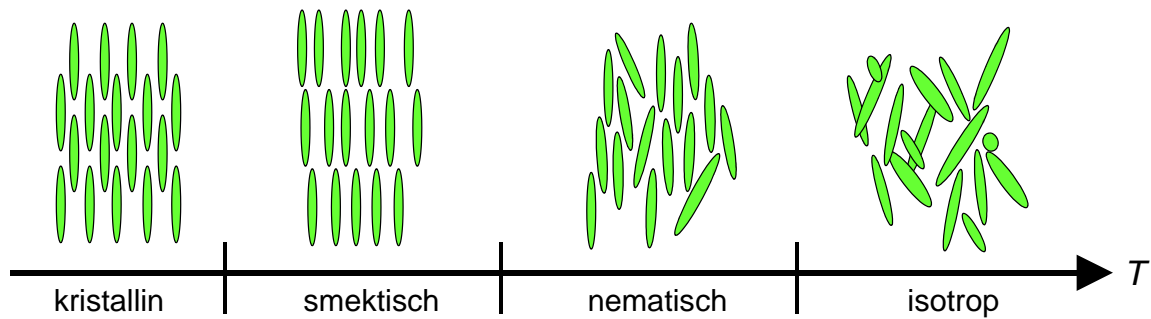


Abbildung 2-15 Phasenübergänge einer flüssigkristallinen Substanz bei steigender Temperatur.

Durch die Ordnung in den flüssigkristallinen Phasen tritt eine Richtungsabhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften auf. Wichtig für ihre Anwendung in Displays sind vor allem die optische sowie die dielektrische Anisotropie: Die Nahordnung zwischen den Molekülen kann durch äußere Einwirkungen, beispielsweise das Anlegen einer Spannung, verändert werden.

### 2.2.3 Funktionsweise einer TN-Zelle

Den weitaus größten Anteil haben Flüssigkristalle mit einer nematischen Phase. Auf diesen basieren die einfachsten Flüssigkristalldisplays. Wegen der elektrischen Anisotropie lässt sich durch Anlegen einer Spannung die Ausrichtung der Moleküle längs einer Achse beeinflussen. Ein Modul kann so zwischen lichtdurchlässig und –undurchlässig umgeschaltet werden. Diese Eigenschaften macht man sich bei einer TN-Zelle (TN = twisted nematic) zunutze. Der schematische Aufbau einer solchen Zelle ist in Abbildung 2-16 dargestellt:

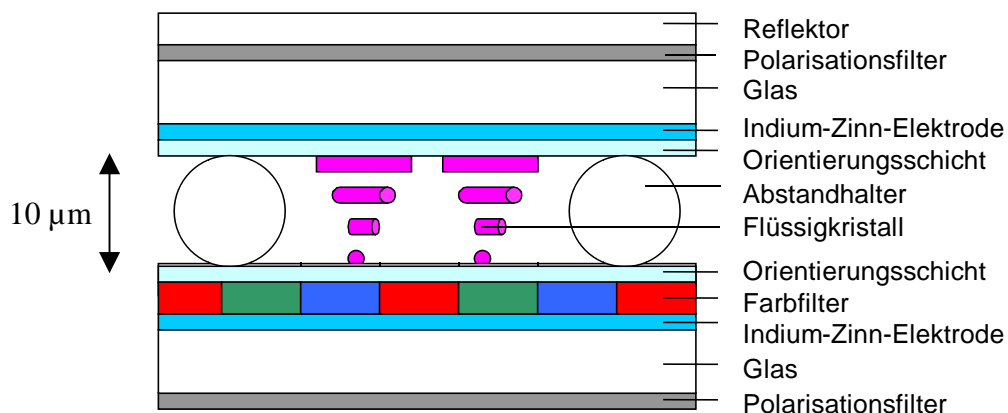


Abbildung 2-16 Aufbau eines LCDs.



Der Flüssigkristall befindet sich zwischen zwei Glasplatten, auf die eine dünne Schicht eines stromleitenden Oxids (Indium-Zinnoxid) als Elektrode aufgedampft ist. Darauf befindet sich eine Orientierungsschicht aus Kunststoff, die die Flüssigkristallmoleküle in eine bestimmte Ausrichtung zu der Glasplatte zwingt. Ober- und Unterseite der Zelle sind um  $90^\circ$  zueinander verdreht, somit bilden die übereinander gestapelten Flüssigkristallmoleküle von unten nach oben gesehen eine verdrehte (engl.: twisted) Ebene. Bei farbigen Displays ist auf der Unterseite der Zelle zusätzlich ein Farbfilter angebracht. Die beiden Polarisationsfilter lassen nur polarisiertes Licht einer bestimmten Ausrichtung durch und sind ebenfalls um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht. Die beiden Glasplatten werden durch gläserne Kügelchen auf Abstand gehalten.

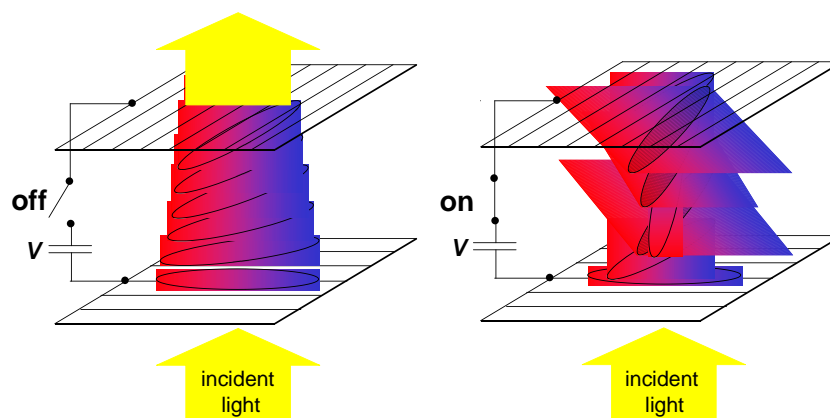


Abbildung 2-17 Funktion einer TN-Zelle.

Die Funktionsweise der TN-Zelle zeigt Abbildung 2-17: Polarisiertes einfallendes Licht wird an den geordneten Molekülen um  $90^\circ$  gedreht und kann die Zelle verlassen. Bei ausgeschalteter Spannung erscheint die Zelle also hell. Wird eine Spannung angelegt, orientieren sich die Moleküle neu und versuchen, sich ihrem Dipol entsprechend auszurichten, so daß das Licht nicht mehr gedreht wird und den zweiten Polarisationsfilter nicht passieren kann: die Zelle erscheint dunkel.

Viele LCDs arbeiten reflexiv, d. h., sie lassen das Tageslicht durch und reflektieren es zurück durch einen Polarisator, so daß sie ohne eigene Lichtquelle auskommen und dadurch nur sehr wenig Strom benötigen.

Für elektrooptische Anzeigen mit mehreren hundert Bildpunkten (z. B. Monitore oder Fernsehbildschirme) werden TFT-Displays (thin film transistors) verwendet, deren einzelne Zellen nach dem Prinzip einer STN-Zelle funktionieren (supertwisted nematic),

welche mit zwei zueinander senkrecht polarisierten Lichtstrahlen arbeitet, die miteinander interferieren und so die verschiedenen Farben erzeugen.

Alle Displays enthalten keinen reinen Flüssigkristall, sondern Mischungen von 10 bis 15 oder mehr Komponenten. Eine Substanz alleine kann die hohen Anforderungen an die Einsatzfähigkeit in einem großen Temperaturbereich (in Autodisplays z. B. –20 bis 80 °C), schnelle Schaltzeiten und jahrelange Stabilität nicht erfüllen.

## 2.2.4 Modellsubstanz PCH-3H.F.F

### 2.2.4.1 Nomenklatur

Die Firma Merck hat zu Beginn ihrer LC-Forschung eigene Substanznamen entwickelt. Die Verbindungen wurden mit den Anfangsbuchstaben ihrer Bausteine bezeichnet. Diese Benennung ist aber nicht eindeutig und wurde bei der Fülle neu entwickelter Flüssigkristalle bald unübersichtlich. Daher wurden standardisierte Buchstabenkürzel (Acronym Conventions) für bestimmte Molekülgruppen aufgestellt (s. Anhang).

Exemplarisch ist die in dieser Arbeit verwendete flüssige Modellsubstanz mit ihrer alten und neuen Bezeichnung aufgeführt.

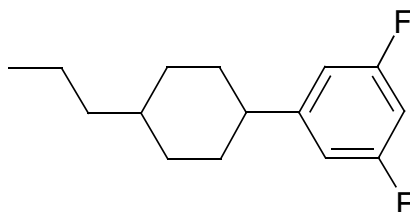


Abbildung 2-18 Modellsubstanz PCH-3H.F.F.

Alte Bezeichnung: PCH-3H.F.F-enyl/ PCH-3H.F.F

P steht für Phenyl

CH für Cyclohexan

Die Ziffer 3 zeigt die Länge der aliphatischen Endgruppe an.

H.F.F. sind die Reste an dem Phenylring.

Neue Bezeichnung: LU-3/ CU-3

Der Phenylring mit zwei "gabelförmig" angeordneten Fluorsubstituenten trägt den Buchstaben "U".

"L" steht für Cyclohexen

"C" für Cyclohexan

Die 3 für den Alkanrest bleibt erhalten.

#### 2.2.4.2 Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl

Die Hydrierung der Cyclohexen-Doppelbindung erfolgt standardmäßig bei 0,1 bis 0,2 bar Wasserstoffüberdruck in Heptan mit wasserfeuchter Palladiumkohle bei vollständigem Umsatz und einer Ausbeute bezüglich des gewünschten *trans*-Isomeren von ca. 35 %.

$\text{H}_2$   
[Pd-Kohle]

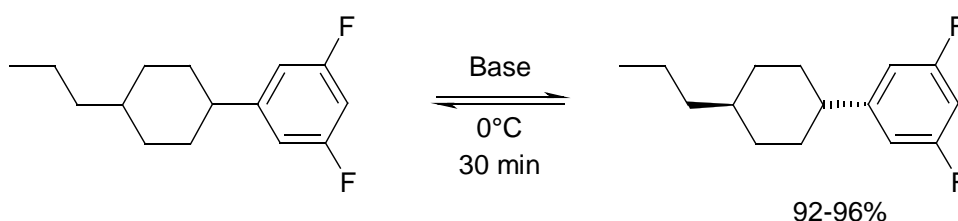
35% *trans*                      65% *cis*

Gleichung 2-4    Hydrierung PCH-3H.F.F-enyl.

Die Molekularmasse der hydrierten Verbindung beträgt  $M = 238 \text{ g mol}^{-1}$ . Die *trans*-Verbindung kristallisiert aufgrund ihrer linearen Anordnung besser und schon bei höherer Temperatur als die *cis*-Verbindung. Durch fraktionierende Kristallisation lassen sich die Isomere daher trennen. Das *cis*-Produkt wird der Isomerisierung zugeführt. Ist die *trans*-Ausbeute zu gering (für jede Substanz gibt es einen kritischen Wert), kristallisiert die *trans*-Spezies nicht mehr sauber aus, und die Trennung der Isomere wird sehr schwer. Dann muß das ganze Produkt isomerisiert werden, oder die *cis*-Verbindung wird erst nach einer weiteren Umsetzung abgetrennt.

### 2.2.4.3 Isomerisierung von PCH-3H.F.F

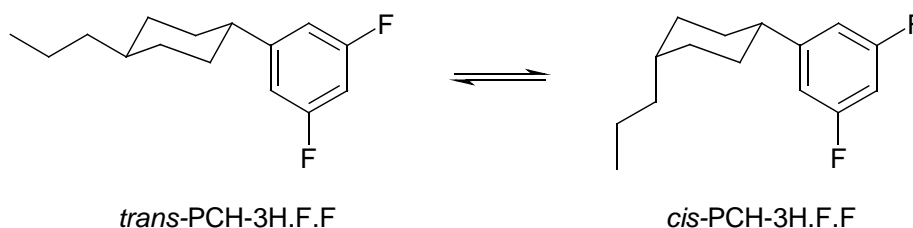
Die Isomerisierung ist basen-katalysiert. Man erhält dabei *trans*-Gehalte von 92-96 %. Die Reaktion wird nach 30 Minuten abgebrochen, da sich die Substanz langsam zersetzt [ST-01]. Dabei treten hauptsächlich Retro-Friedel-Crafts-Alkylierungen, ipso-Substitution des Fluors durch die eingesetzte Base und Umisomerisierungen von 1,4 zu 1,3-substituierten Cyclohexanen auf. Da die Verbindung eine Vorstufe ist, wird der verbleibende *cis*-Anteil im PCH-3H.F.F erst nach weiteren Umsetzungen abgetrennt. Aus diesem Grund sind keine Daten zu den Phasenübergängen vorhanden.



Gleichung 2-5 Isomerisierung PCH-3H.F.F; *trans*-Anteil anschließend 92-96 %.

### 2.2.4.4 Berechnung des thermodynamischen Isomerengleichgewichts

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{c/t}$  der Reaktion von *trans*- zu *cis*-PCH-3H.F.F



Gleichung 2-6 Isomerisierungsgleichgewicht.

wird beschrieben durch:

$$K_{c/t} = \frac{[cis]}{[trans]}$$

Gleichung 2-7 Gleichgewichtskonstante  $K_{c/t}$ .

Über die Beziehung zwischen der freien Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K_{c/t}$  der Reaktion aus Gleichung 2-6 läßt sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren *cis* und *trans* berechnen (s. Gleichung 2-8) [WL-87].

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K_{c/t}$$

*Gleichung 2-8 Freie Standard-Reaktionsenthalpie.*

$T$  ist die Temperatur mit  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R$  die allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie gibt Aufschluß über die relative Stabilität der Edukte und Produkte und somit über die Lage des Gleichgewichts bei einer chemischen Reaktion. Sie ist definiert über die Differenz der Enthalpien zur Bildung der Moleküle (in diesem Fall der beiden Isomere) aus den Elementen, welche jeweils in ihrer thermodynamisch stabilsten Phase bei Standarddruck und –temperatur vorliegen und deren freie Bildungsenthalpie definitionsgemäß null ist (s. Gleichung 2-9) [AT-90].

$$\Delta_R G^0 = \Delta_f G^0_{cis} - \Delta_f G^0_{trans}$$

*Gleichung 2-9 Differenz der freien Standard-Bildungsenthalpien des cis- und trans-Isomers.*

Die Abschätzung von  $\Delta_R G^0$  erfolgt mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen. Die Kraftfeldmethode dient zur Berechnung von Molekülenergien. Ausgehend von einer eingegebenen Molekülgeometrie berechnet sie ein lokales Energieminimum und damit eine bevorzugte Konformation des Moleküls. Sie ist eine empirische Methode, arbeitet mit den Gesetzen der klassischen Physik und verwendet experimentell ermittelte Kraftkonstanten als Parameter. Daher funktioniert die Kraftfeldmethode nur gut für Molekülgruppen, deren Kraftkonstanten ausreichend exakt bekannt sind [GAU-94].

Die Gesamtspannungsenergie  $E$  wird angenommen als Summe der Energien aus Bindungsstreckung ( $E_{\text{Bindungslänge}}$ ), Winkeldeformation ( $E_{\text{Bindungswinkel}}$ ,  $E_{\text{Torsion}}$ ) und nicht-kovalenten Wechselwirkungen ( $E_{\text{nicht-kovalent}}$ ) (elektrostatische Wechselwirkungen, van-der-Waals-Energie) (s. Gleichung 2-10) [SH-01]. Das Ergebnis beschreibt die Kraftfeldenergie eines Moleküls bei 0 K und im Vakuum.

$$E = E_{\text{Bindungslänge}} + E_{\text{Bindungswinkel}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{nicht-kovalent}}$$

*Gleichung 2-10 Berechnung der Molekülenergie nach der Kraftfeldmethode.*

Zur Bestimmung der thermodynamisch maximal möglichen *trans*-Ausbeute bei der Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl wurden Computersimulationen mit dem Programm "Spartan" der Firma Wavefunction, Inc. in der LC Forschung bei Merck durchgeführt. Die Energien der Diastereomere *cis*-PCH-3H.F.F und *trans*-PCH-3H.F.F wurden über die Kraftfeldmethode Merck Molecular Force Field (MMFF) berechnet und miteinander verglichen [HL-96].

Die MMFF Methode gehört zu einer neueren Generation der Kraftfeldrechnungen. Ihr Parametersatz stammt aus *ab initio* Rechnungen, d. h., die Werte werden ohne Verwendung empirischer Daten, nur auf der Basis von Fundamentalkonstanten berechnet.

Obwohl die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen des *cis*- und *trans*-Isomers als Absolutwerte keine direkte physikalische Bedeutung haben, sondern entsprechend der Parametrisierung definierte Spannungsenergien darstellen, läßt sich aus der Differenz der errechneten Kraftfeldenergien ( $E_{\text{cis}} - E_{\text{trans}}$ ) eine relative Stabilität der beiden Isomere ableiten. Sie kann daher mit der freien Standard-Reaktionsenthalpie verglichen werden (s. Gleichung 2-11).

$$\Delta E = E_{\text{cis}} - E_{\text{trans}} \cong \Delta_R G^0$$

*Gleichung 2-11 Differenz der Kraftfeldenergien des cis- und trans-Isomers.*

und damit wird Gleichung 2-8 zu Gleichung 2-12.

$$\Delta E = -RT \cdot \ln K_{c/t}$$

*Gleichung 2-12 Beziehung zwischen der Kraftfeldenergiedifferenz des cis- und trans-Isomers und der Gleichgewichtskonstanten.*

### 2.2.5 Modellsubstanz CCP-3O2FF

Diese bei Raumtemperatur feste flüssigkristalline Verbindung ist gegenüber dem PCH-3H.F.F um eine Cyclohexaneinheit erweitert, hat eine höhere molekulare Masse ( $M = 364 \text{ g mol}^{-1}$ ) und ein weiteres Heteroatom. Sie wurde daher als Modellsubstanz für polare Flüssigkristalle ausgesucht.

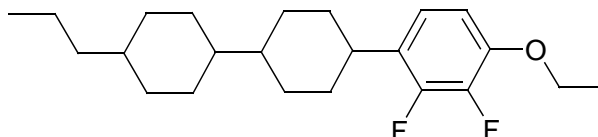


Abbildung 2-19 CCP-3O2FF.

Die Phasenübergänge sind in Tabelle 2-11 zusammengefaßt. Es fällt auf, daß der Übergang smektisch ? nematisch ein Grad unterhalb des eigentlichen Schmelzpunkt liegt. Das heißt, die Substanz durchläuft die smektische Phase nur beim Abkühlen. Dieses Verhalten nennt man monotrop: Ein Phasenübergang oder eine andere Umwandlung findet nur in einer Temperaturrichtung statt.

Tabelle 2-11 Phasenübergänge CCP-3O2FF.

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| <b>Schmelzpunkt</b>                   | 79 °C  |
| <b>Übergang smektisch ? nematisch</b> | 78 °C  |
| <b>Klärpunkt</b>                      | 184 °C |

## 2.3 Reaktionen an Oberflächen

Wenn gelöste oder gasförmige Substanzen an einer festen, katalytisch wirkenden Oberfläche umgesetzt werden, spricht man von heterogen katalysierten Reaktionen.

Dabei müssen mehrere Reaktionsschritte nacheinander durchlaufen werden:

1. Konvektion zur Oberfläche hin
2. Diffusion durch die die Oberfläche umgebende Grenzschicht
3. Diffusion in die Poren des Katalysators
4. Physisorption und/oder Chemisorption der Edukte
5. Oberflächenreaktion
6. Desorption der Produkte
7. Diffusion aus den Poren des Katalysators
8. Diffusion durch die Grenzschicht
9. Konvektion zurück in die fluide Phase

Die Schritte 4 bis 6 werden unter dem Begriff **Mikrokinetik** zusammengefaßt, da sie die eigentliche chemische Reaktion beschreiben, während die Punkte 1 bis 3 bzw. 7 bis 9 sich mit dem Stofftransport beschäftigen und als **Makrokinetik** bezeichnet werden.

Einer Reaktion an einer Oberfläche ist immer eine Adsorption vorgelagert. Die einzelnen Vorgänge sind Gleichgewichtsreaktionen. Die Numerierung soll nicht so verstanden werden, daß die Schritte nur in dieser Reihenfolge ablaufen.

### 2.3.1 Adsorption

Bei der Adsorption werden zwei Fälle unterschieden:

Im Falle der Physisorption wird ein Molekül z. B. durch van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Oberfläche gebunden. Die hierbei frei werdenden Energien liegen im Bereich von 20 kJ/mol und haben damit die Dimension einer Kondensationsenthalpie.

Ein Teilchen kann aber auch eine chemische Reaktion mit der Oberfläche eingehen und ist danach stärker gebunden. Diese Chemisorption ist exotherm, kann allerdings mit einer Aktivierungsenergie verbunden sein. Die Bindungsenthalpie liegt häufig um eine



Größenordnung höher als die der Physisorption bei ca. 200 kJ/mol. Der Übergang zwischen den beiden Adsorptionsformen ist allerdings fließend, ab einer Bindungsenthalpie von 50 kJ/mol spricht man von einer starken Beeinflussung der molekularen Bindungen und damit von Chemisorption.

Der Chemisorption ist immer eine Physisorption vorgelagert. Es hängt von den Aktivierungsenergien ab, ob und ab wann ein physisorbiertes Teilchen chemisorbiert wird.

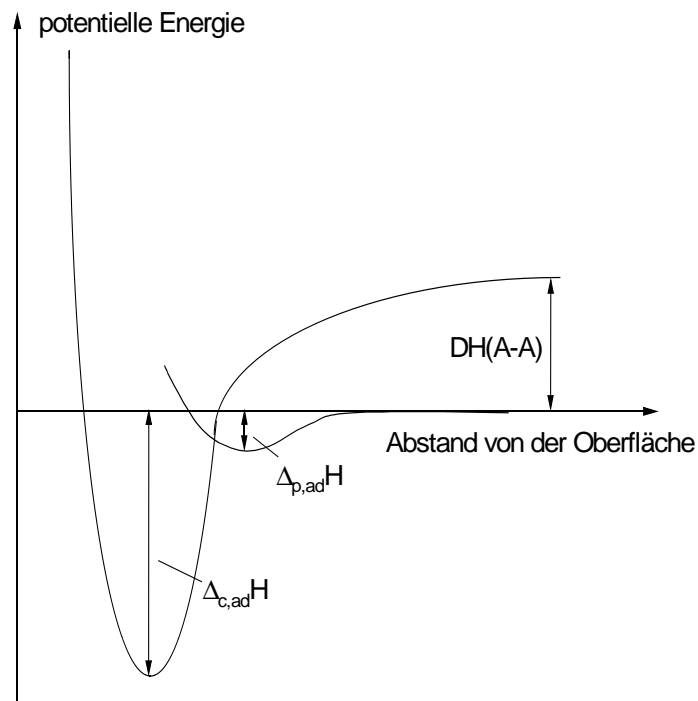
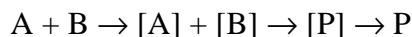


Abbildung 2-20 Änderung der potentiellen Energie bei Annäherung an eine Oberfläche [AT-90].

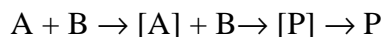
Abbildung 2-20 beschreibt den Energieverlauf der Adsorption eines zweiatomigen Moleküls (A-A) bei Näherung an eine Oberfläche (links). Dabei verringert sich seine potentielle Energie, bis ein Potentialminimum erreicht ist. Dieses Minimum entspricht dem idealen Abstand von einer Oberfläche bei der Physisorption, es wird eine Adsorptionsenthalpie  $\Delta_{p,ad}H$  frei. Bei weiterer Annäherung an die Oberfläche steigt die Energie zuerst wieder. Wenn das Molekül diese Energieschwelle überschritten hat, wird es eine Chemisorption eingehen, bei der die Adsorptionsenthalpie  $\Delta_{c,ad}H$  frei wird. Die Energieschwelle liegt in Abbildung 2-20 unter der Energie des isolierten Teilchen; die Chemisorption erfolgt in diesem Beispiel nichtaktiviert. Das Molekül dissoziiert dabei in zwei Atome, die Dissoziationsenthalpie  $DH(A-A)$  wird durch die Adsorptionsenthalpie kompensiert.

Zur einfachen Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen der Art  $A + B \rightarrow P$  haben sich zwei Modelle bewährt: Entweder werden beide Edukte vor der Reaktion auf der Oberfläche adsorbiert (Modell von **Langmuir-Hinshelwood**, s. Gleichung 2-13):



*Gleichung 2-13 Modell von Langmuir-Hinshelwood.*

Oder es wird nur ein Reaktionspartner adsorbiert, während der andere im Gasraum verbleibt oder nur physisorbiert wird (Modell von **Eley-Rideal**, s. Gleichung 2-14):

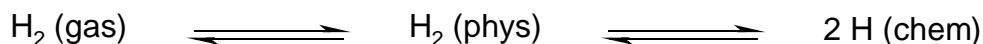


*Gleichung 2-14 Modell von Eley-Rideal.*

In der Regel kann nur eine Molekülschicht auf einer Oberfläche chemisorbiert werden, während die van-der-Waals-Kräfte, die für die Physisorption verantwortlich sind, über große Entfernungen wirksam sind, wodurch Mehrfachbelegungen möglich sind.

Aber auch wenn sich nur eine Monoschicht abscheidet, können aufgrund einer heterogen strukturierten Oberfläche unterschiedliche Adsorptionsenthalpien beobachtet werden, je nachdem, wie sich das Molekül auf der Oberfläche ausrichtet.

Bei vielen Hydrierreaktionen werden sowohl die ungesättigte Verbindung als auch der Wasserstoff an der Edelmetalloberfläche adsorbiert (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Auf den meisten Edelmetallen, darunter auch Palladium, wird der Wasserstoff in zwei Schritten dissoziativ chemisorbiert. Die Chemisorption erfolgt nichtaktiviert (s. Gleichung 2-15).



*Gleichung 2-15 Dissoziative Chemisorption von Wasserstoff.*

Der Wasserstoff bleibt nicht nur auf der Oberfläche, sondern löst sich im Edelmetall auf. Gerade Palladium kann das Drei- bis Vierhundertfache seines Volumens an Wasserstoff in seinem Kristallgitter auflösen [RÖ-95]. Der so gespeicherte Wasserstoff ist sehr mobil und äußerst reaktionsfähig.

Für Olefine gibt es zwei Möglichkeiten der Adsorption, die als Grenzfälle angenommen werden und ineinander übergehen können (s. Abbildung 2-21) [BO-64], [BO-66]:

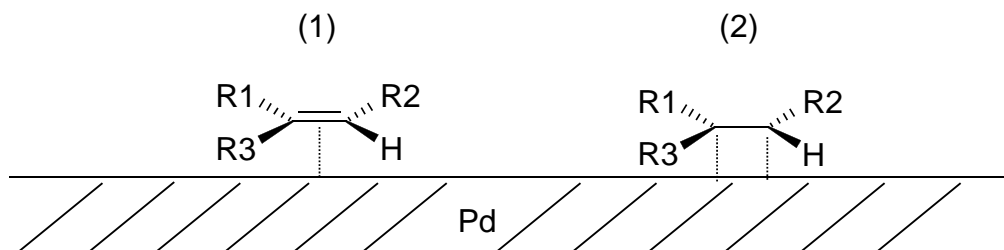


Abbildung 2-21 Adsorption eines Olefins an einer Palladiumoberfläche.

Die Doppelbindung kann erhalten bleiben und mit der Edelmetalloberfläche eine  $\pi$ -Bindung eingehen, bei der ein besetztes  $\pi$ -Orbital des Olefins mit einem unbesetzten s- oder Hybridorbital des Palladiums wechselwirkt (1). Im anderen Fall werden zwei  $\sigma$ -Bindungen vom Olefin zum Metall ausgebildet (2) (s-diadsorbierter Zustand).

Die Adsorptionsenergie des Enyls hängt von seiner Struktur und der Elektronenverteilung ab. Der Adsorptionsstärke kommt bei der Aktivierung der Doppelbindung eine entscheidende Bedeutung zu. Ist die Wechselwirkung zu schwach, wird die Doppelbindung zu wenig aktiviert und reagiert nicht. Im Falle einer zu starken Adsorption wird die Reaktion verlangsamt, die Desorption verhindert und die Anlagerung von Wasserstoff inhibiert. Verschiedene ungesättigte Verbindungsgruppen sind nach ihrem Adsorptionskoeffizient K und der Geschwindigkeitskonstante k der Hydrierung in einer sogenannten Vulcanokurve zusammengefaßt (Abbildung 2-22).

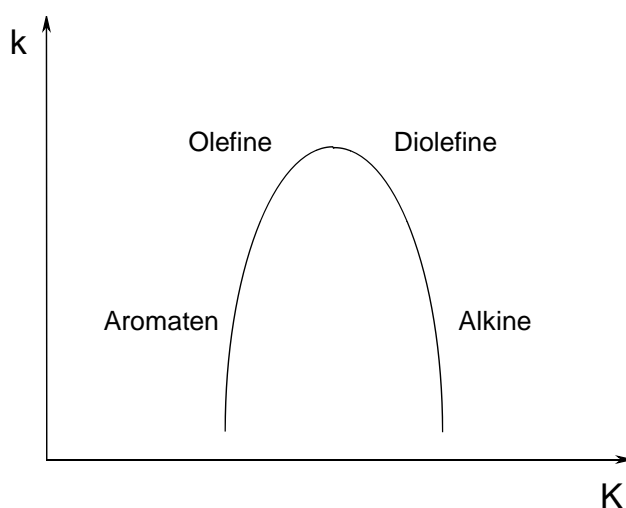


Abbildung 2-22 Aktivität in Abhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten ("Vulcanokurve"), Erläuterungen s. Text.

### 2.3.2 Heterogene Hydrierungen

Für achirale Doppelbindungshydrierungen wird meist ein heterogener Katalysator gewählt. Er ist preiswerter als homogene Katalysatoren und beständig gegen Luftsauerstoff und daher leichter zu handhaben. Die Katalysatorabtrennung ist durch einfache Filtration möglich. Das Edelmetall des gebrauchten Katalysators kann zurückgewonnen werden (z. B. Verbrennung des Trägers im Falle von Kohleträgern). In kontinuierlichen Prozessen wird mit Katalysatorschüttungen gearbeitet, die über eine Fritte im Reaktor zurückgehalten werden.

Nachteilig sind Stofftransporthemmungen, die durch die mehrphasige Reaktion (fester Katalysator, flüssiges Lösungsmittel, Wasserstoffgas) hervorgerufen werden. Die eigentliche Hydrierreaktion läuft sehr schnell ab (Reaktionszeiten  $< 1$  s), die Diffusion von Edukten und Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche ist zu langsam, dadurch verarmt die Region um den Katalysator an Reaktanten. Hinzu kommt die schlechte Löslichkeit des Gases in gängigen Solventien (s. Tabelle 2-12) [ULL-01].

Tabelle 2-12 Wasserstofflöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $p = 1$  bar.

| Lösungsmittel | H <sub>2</sub> -Löslichkeit / % (mol/mol) |
|---------------|---|
| Hexan         | $5,8 \cdot 10^{-2}$ (0 °C)                |
| Benzol        | $2,5 \cdot 10^{-2}$ (20 °C)               |
| Ethanol       | $1,8 \cdot 10^{-2}$ (0 °C)                |

So ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrierung die Diffusion des Wasserstoffs von der Gas- durch die flüssige Phase an den Katalysator: Die Reaktion ist diffusionskontrolliert, und über dem Katalysator entsteht eine wasserstoffarme Grenzschicht. Abbildung 2-23 zeigt den Konzentrationsverlauf des Wasserstoffs in den verschiedenen an der Reaktion beteiligten Phasen bzw. an den Grenzflächen.

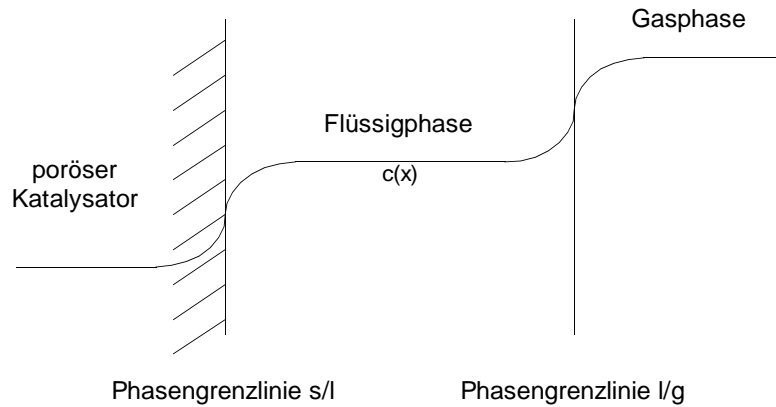


Abbildung 2-23 Konzentrationsverlauf  $c(x)$  von Wasserstoff an den Grenzflächen bei der heterogen katalysierten Hydrierung, Erläuterungen s. Text.

Die Konzentration von Wasserstoff nimmt an der Phasengrenze l/g bereits ab und reduziert sich vor der Katalysatoroberfläche weiter. Die gute Durchmischung von Flüssigkeit und Gasphase ist daher entscheidend; die Reaktionslösungen sollten stark gerührt werden.

## 2.4 Einsatz von überkritischen Fluiden

In vielen Bereichen, in denen heute mit chlorierten Lösungsmitteln gearbeitet wird, kann überkritisches Kohlendioxid diese ökologisch bedenklichen Solventien ersetzen, z. B. bei der chemischen Reinigung [RO-01] oder der Färbung von Textilien. Daher wird im Zusammenhang von Kohlendioxid als Lösungsmittel oft von "Green Chemistry" gesprochen. Vielversprechend ist auch die Verwendung überkritischen Kohlendioxids in der präparativen Chromatographie [GR-00] und bei der Partikelherstellung durch Hochdruckverfahren.

Ein enormer Vorteil ist, daß Kohlendioxid unter Normalbedingungen gasförmig ist und die Trennung von Lösungsmittel und Produkt durch einfaches Entspannen stattfinden kann, wodurch das Produkt in reiner Form anfällt.

### 2.4.1 Formgebung

Viele Partikelherstellungsverfahren lassen sich in folgende Schritte unterteilen:

- **Auflösen**
- **Fördern**
- **Mischen**
- **Feststoffbildung**
- **Abtrennung Feststoff**
- **Trocknung/Nachbehandlung**

Wichtig dabei ist, daß das gewählte Lösungsmittel den Feststoff ausreichend löst, sich danach aber möglichst vollständig wieder abscheiden läßt, damit keine Restfeuchte im Produkt verbleibt. Die Lösungsmittelabtrennung ist besonders einfach, wenn überkritische Fluide zum Einsatz kommen, die nach dem Prozeß als Gas freigesetzt werden. Man bedient sich dabei der großen Gradienten der physikalischen Eigenschaften (insbesondere der Dichte) im nahkritischen Bereich. Bei schneller Entspannung ergeben sich aufgrund sehr hoher Übersättigung durch die druckabhängige Löslichkeit in SCFs enorme Keimbildungswahrscheinlichkeiten und daraus resultierend sehr kleine Partikel. Die Morphologie ist durch die Prozeßführung in weiten Bereichen einstellbar [WD-02].

Es existieren mittlerweile viele Verfahren zur Formgebung unter Hochdruckbedingungen, die mit nah- oder überkritischen Fluiden arbeiten. Sie stammen alle von den drei unten aufgeführten Grundprinzipien ab, die für spezielle Anwendungen modifiziert werden können.

#### **2.4.1.1 GAS**

Beim GAS- Prozeß (Gas Antisolvent) wird eine in konventionellen Lösungsmitteln gelöste Verbindung durch Kontakt mit überkritischem Kohlendioxid ausgefällt. Manche Autoren nennen das Verfahren auch SAS-Prozeß (Supercritical Antisolvent). Diese Methode hat sich bei polaren Stoffen bewährt, die sonst nur schlecht kristallisieren oder für Substanzen, die besonders fein anfallen sollen. Beispielsweise hat eine Arbeitsgruppe in Italien mit diesem Prozeß das Antibiotikum Rifampicin formuliert [PO-01].

Das Fließschema eines GAS-Prozesses ist in Abbildung 2-24 dargestellt: Eine Mischung aus Lösungsmittel und Substanz strömt in einen Kristallisator und wird dort versprüht, um sehr schnell kleine Tropfen und damit eine große Oberfläche zu gewinnen. Die Lösung trifft dort auf Kohlendioxid, das im Gleich- oder Gegenstrom ebenfalls in den Kristallisator eingespeist und dessen Druck konstant gehalten wird. Das Extrakt fällt aus, Kohlendioxid strömt oben aus, unten wird ein Gemisch aus CO<sub>2</sub>, Lösungsmittel und Feststoffpartikeln entnommen und in einem Separator über Druckreduzierung getrennt. Das Kohlendioxid wird nach erneuter Kompression in den Kristallisator zurückgeführt und das Lösungsmittel abfiltriert. Die Substanz bleibt im Separator, der satzweise geleert wird. Mit Proteinen, gelöst in Ethanol/Wasser und versprüht über eine Düse mit einer 20 µm Bohrung, konnten dabei Partikeldurchmesser unter einem Mikrometer erhalten werden [TO-91].

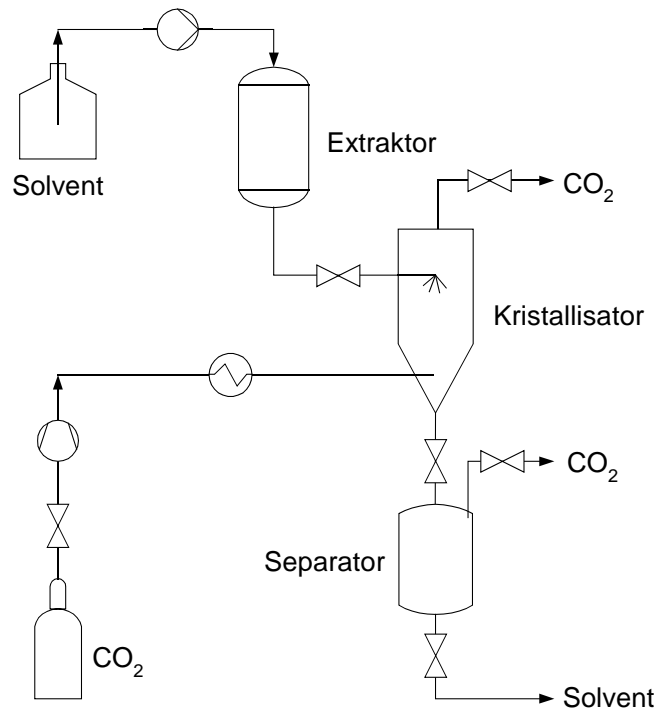


Abbildung 2-24 Schematischer Aufbau des GAS-Prozesses.

Durch die feine Kornverteilung eignen sich auf diese Weise hergestellte Partikel von Pharmasubstanzen, gelöst in Wasser oder Ethanol, sehr gut für die orale oder intravenöse Therapie, da der Wirkstoff in dieser Form sehr schnell vom Körper aufgenommen werden kann [PO-01]. Bei dieser nicht lösungsmittelfreien Fällungskristallisation bleibt allerdings das Problem der Filtration lösungsmittelfeuchter Nano- oder Mikropartikel.

Andererseits ist es umgekehrt auch möglich, eine in Kohlendioxid gelöste Substanz in eine wässrige Emulgatorlösung zu versprühen, um so eine stabile Suspension aus sehr kleinen Substanzpartikeln zu gewinnen, die Patienten direkt in dieser Form verabreicht werden kann [KÜ-99].

#### 2.4.1.2 PGSS

Der PGSS-Prozeß (Particles from Gas Saturated Solutions, Partikel aus gasgesättigter Lösung) arbeitet demgegenüber lösungsmittelfrei (Abbildung 2-25). Hier ist nicht die Löslichkeit der Substanz im Fluid entscheidend, sondern die Löslichkeit des Fluids im Feststoff, welche oft um Größenordnungen höher liegt (s. Kapitel 2.1.4.2, S. 24). Die Partikel werden aus der kontinuierlichen Phase gewonnen. Bei der schnellen Entspannung reißt die binäre Schmelze durch die in ihr expandierenden Gasblasen auf und kühlt durch



den großen Joule-Thompson-Effekt des Kohlendioxids sehr stark ab, so daß hochporöse oder sehr feine Materialien entstehen.

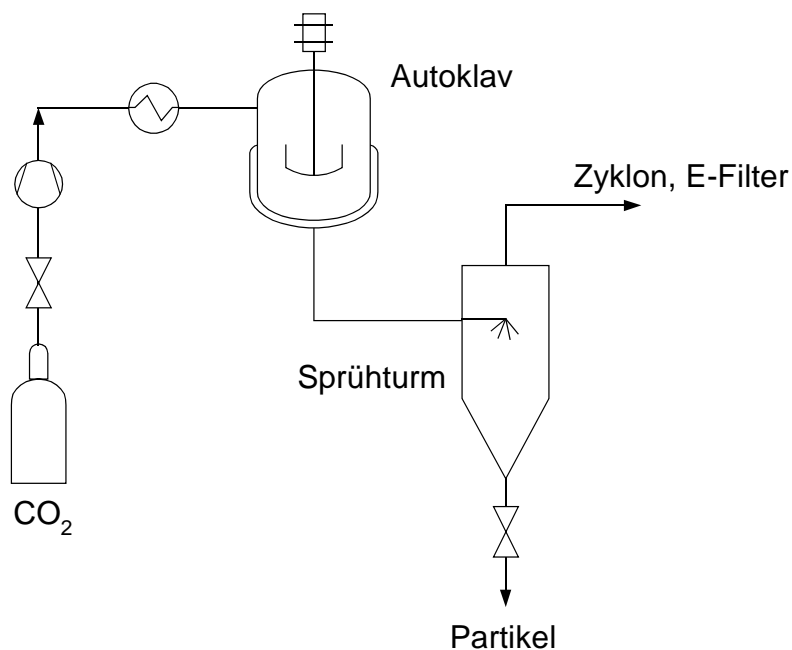


Abbildung 2-25 Schematischer Aufbau des PGSS-Prozesses.

Das Kohlendioxid muß von den anfallenden Feinstäuben durch einen Zyklon und anschließend einen Elektrofilter befreit werden, bevor es zurückgeführt werden kann. Dieses Verfahren findet insbesondere Anwendungen in der Polymerkonfektionierung: Die Gruppe von Weidner, Ruhr Universität Bochum, erhielt mit Düsenöffnungen von 0,4 bis 1 mm Polyethylenglycol (PEG)-Partikel von 200 bis 400 µm Durchmesser [WD-96]. Der Prozeß wurde 1995 patentiert [WD-95].

### 2.4.1.3 RESS

Mit Hilfe der RESS-Technologie (Rapid Expansion of Supercritical Solution, schnelle Entspannung aus überkritischer Lösung) können im Extraktor vorgelegte Substanzen oder Gemische mit Kohlendioxid selektiv extrahiert und kontinuierlich wieder abgeschieden werden (Abbildung 2-27) [DEB-93]. Das Extrakt wird direkt aus dem komprimierten Fluid über eine Düse in einen Abscheider versprüht. Dabei fällt das Produkt als feines Pulver an, dessen Korngrößenverteilung sich über den Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung steuern läßt [BU-98].

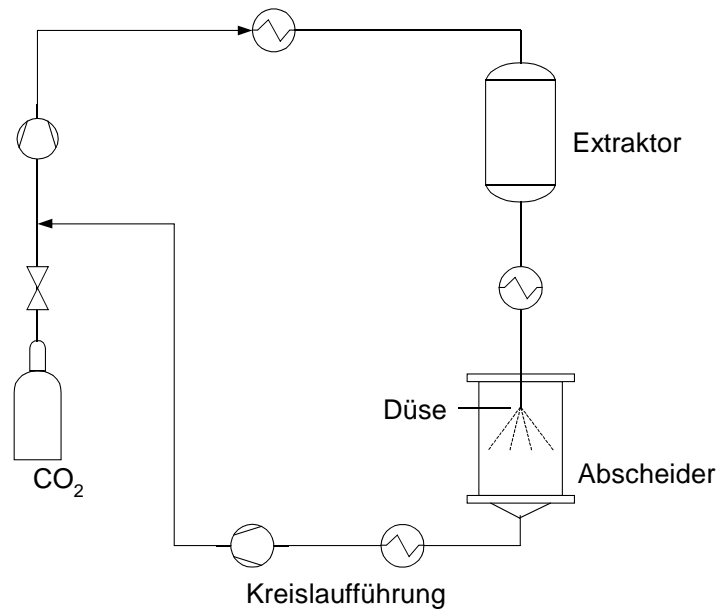


Abbildung 2-27 Schematischer Aufbau des RESS-Prozesses.

Das Kohlendioxid oder andere Fluide können nach der Versprühung wieder kondensiert und komprimiert werden, so daß sie nach einem Reinigungsschritt rezykliert werden.

Türk et al. erreichten mit dieser Methode nanoskalige Partikel (200-500 nm) der Pharmasubstanz Griseofulvin aus Lösungen mit Kohlendioxid oder Fluoroform [TÜ-02].

#### 2.4.1.4 Modifikation von Polymeren

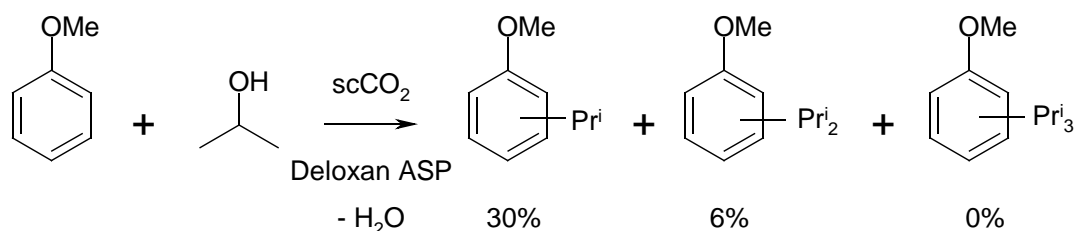
Bestehende Polymergerüste lassen sich mit Hilfe von Kohlendioxid modifizieren. Es hat die Fähigkeit, bestimmte Polymere zu quellen [MU-98]. Somit können Modifier, gelöst in  $\text{CO}_2$ , aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit in Kohlendioxid schnell und effektiv in das Polymer eingebracht werden und dessen Eigenschaften positiv beeinflussen.

## 2.4.2 Reaktionen in überkritischen Fluiden

Viele Reaktionen wurden auf ihre Durchführbarkeit in SCFs untersucht. Nur kurz hingewiesen sei hier auf Polymerisationen entweder direkt unter Bedingungen, bei denen das Edukt überkritisch ist oder in sc-Propan oder sc-Kohlendioxid [KN-99]: Da sich hochmolekulare Substanzen sehr schlecht in überkritischem Kohlendioxid lösen, kann die Kettenlänge bei Polymerisationen gesteuert werden, indem die Produkte ab einer gewissen Molekularmasse ausfallen. Dadurch lassen sich schmale Molmassenverteilungen erreichen.

Weil Kohlendioxid ein inertes Lösungsmittel darstellt, können Oxidationen gefahrlos darin durchgeführt werden [LE-00a], [JN-00]. Durch den Einsatz überkritischer Lösungsmittel vermeidet man wegen höherer Wärmekapazitäten die Entstehung von Hotspots und erreicht höhere Raumzeitausbeuten und Selektivitäten als in der Gasphase. Diese Eigenschaften haben sich auch bei Dehydrierungen bewährt [WE-99].

Alkylierungen lassen sich in überkritischem Kohlendioxid kontinuierlich an einem sauren Festbettkatalysator durchführen. Poliakoff et al. erhielten dabei die monoalkylierte Spezies von Anisol mit 30 % Ausbeute, die dreifach alkylierte Spezies konnte nicht nachgewiesen werden (s. Gleichung 2-16) [PL-98].



Gleichung 2-16 Friedel-Crafts Alkylierung in überkritischem Kohlendioxid.

Ebenfalls untersucht wurden Hydroformylierungen [FA-99]. Dazu mußten homogene Katalysatorsysteme entwickelt werden, die in Kohlendioxid löslich sind. Erste Versuche mit gängigen Homogenkatalysatoren verliefen wenig erfolgreich, da die Löslichkeit polarer Metallkomplexe in Kohlendioxid sehr beschränkt ist. Durch die Modifikation bekannter Liganden mit perfluorierten Seitenketten konnte die Löslichkeit der Katalysatoren erheblich gesteigert werden, ohne die Aktivität und Selektivität negativ zu beeinflussen (s. Abbildung 2-28) [FA-00], [LE-00].

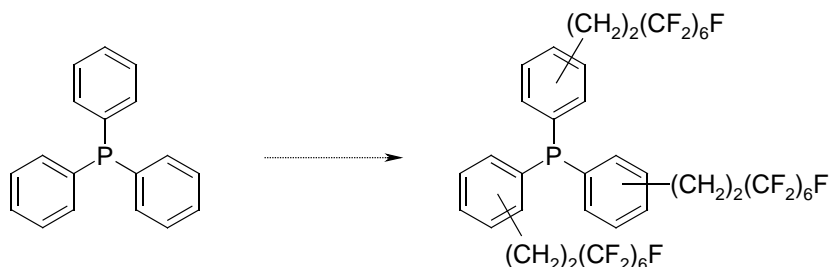
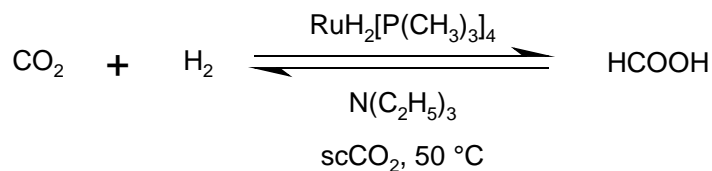


Abbildung 2-28 Modifikation von Liganden zur Erhöhung der Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid.

Die Ethylen-Spacer der fluorierten Seitenkette sorgt dafür, daß die elektronischen Eigenschaften des Zentralatoms kaum beeinflusst werden.

#### 2.4.2.1 Kohlendioxid als Synthesebaustein

Trotz seiner chemischen Trägheit läßt sich Kohlendioxid selbst mit einem homogenen Rutheniumkatalysator unter überkritischen Bedingungen zu Ameisensäure hydrieren. Diese Versuche liefen in der Arbeitsgruppe von Jessop [JE-94].

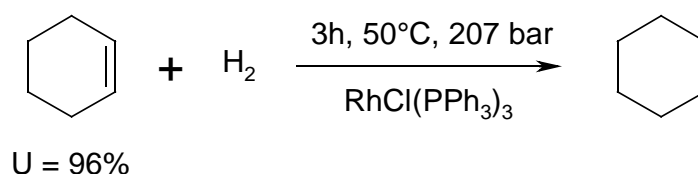


Gleichung 2-17 Synthese von Ameisensäure: homogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid.

Triethylamin bildet mit der Ameisensäure ein stabiles Salz, welches in überkritischem Kohlendioxid ausfällt. Das Gleichgewicht der Reaktion wird damit auf die Seite des Produkts verschoben.

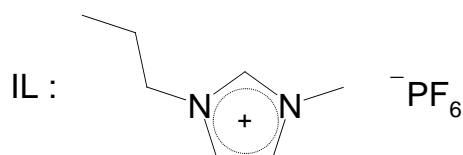
### 2.4.2.2 Phasentransferkatalyse

Zur Erleichterung der Abtrennung homogener Katalysatoren wurden zweiphasige Lösungsmittelsysteme getestet. Liu et al. führten die Hydrierung von Cyclohexen in einer Mischung aus einer ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid, IL) und komprimiertem Kohlendioxid durch (s. Gleichung 2-18, Abbildung 2-29, Abbildung 2-30) [LI-01].



Gleichung 2-18 Homogen katalysierte Hydrierung von Cyclohexen.

Ionische Flüssigkeiten sind Salzschnmelzen mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C, die praktisch keinen Dampfdruck besitzen und sich in überkritischem Kohlendioxid nicht lösen. Andererseits lösen sich erhebliche Mengen Kohlendioxid in den IL, so daß sich Lösungen von Edukt, Wasserstoff und CO<sub>2</sub> herstellen lassen, die mit einem in IL gelösten homogenen Katalysator hydriert werden können. Ein Beispiel eines solchen Salzes zeigt Abbildung 2-29.



1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat

Abbildung 2-29 Beispiel einer ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid).

Das Reaktionsschema eines solchen Zweiphasensystems IL/SCF zeigt Abbildung 2-30.

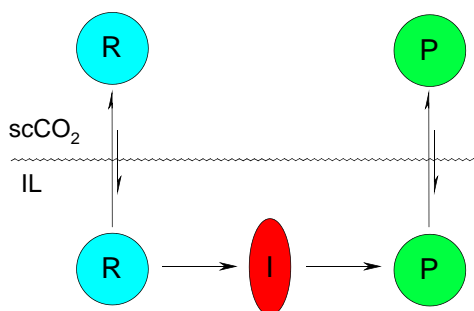


Abbildung 2-30 Schema Phasentransferkatalyse; R: Reaktant, I: Intermediat, P: Produkt.

Der Reaktant R geht mit dem Kohlendioxid in die ionische Flüssigkeit über, setzt sich dort am Katalysator unter Bildung eines Intermediats I zum Produkt P um, welches wieder in die überkritische Phase übergeht.

#### 2.4.2.3 Heterogene Hydrierung in SCFs

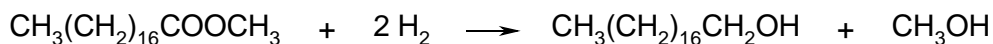
In überkritischem Kohlendioxid ist Wasserstoff in jedem Verhältnis mischbar (s. Kapitel 2.1.4.1), wodurch die Geschwindigkeit durch Überwindung der Stofftransporthemmungen vieler Hydrierreaktionen enorm gesteigert werden kann. Aus einer dreiphasigen Reaktion wird eine zweiphasige ("überkritisches" Gemisch aus Fluid und Wasserstoff, fester Katalysator).

Durch die zusätzliche Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeiten und Herabsetzung der Viskositäten in überkritischen Medien im Vergleich zu Flüssigphasenreaktionen kann die wasserstoffarme Grenzschicht um den Katalysator stark reduziert werden. Die flüssigkeitsähnliche Dichte in überkritischen Fluiden sorgt für höhere Raumzeitausbeuten (RZA) als bei Gasphasenreaktionen. Außerdem ist in überkritischen Medien eine gute Wärmeleitung gewährleistet. Hot Spots lassen sich eindämmen.

Die am häufigsten untersuchte Reaktion ist die Doppelbindungshydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan [HI-97], [HI-98]. Mögliche Nebenprodukte oder Verunreinigungen werden durch überkritisches Kohlendioxid vom Katalysator gewaschen und erhöhen damit seine Lebensdauer.

Für die Lebensmittelindustrie interessant ist die Härtung ungesättigter Fettsäuren, die konventionell bei 200 °C am Nickel-Kieselgur-Kontakt durchgeführt wird. Tacke erreichte mit der Verwendung von Pt-Deloxan® in überkritischem Kohlendioxid eine starke Reduzierung an unerwünschten *trans*-Fettsäuren von 40 auf nur 7 % bei schneller kontinuierlicher Umsetzung und milderen Bedingungen (140 °C) [TA-95]. Dieses Verfahren wurde von Degussa 1995 patentiert [TA-95a].

Härröd untersuchte die selektive Hydrierung von Fettsäureestern zu Fettalkoholen (s. Gleichung 2-19). Im einphasigen Bereich lief die Reaktion sehr schnell ( $VWZ < 1s$ , 90 % Umsatz), bei Phasentrennung konnte ein starker Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden [HÄ-01], [HÄ-01a].



*Gleichung 2-19 Bildung von Fettalkoholen.*

Bisher hatten Reaktionen in überkritischen Lösungsmitteln für kommerzielle Prozesse noch keine Bedeutung (abgesehen von Polymerisationen). Die Firma Thomas Swan in Großbritannien hat kürzlich allerdings den Bau einer Multipurpose-Pilotanlage für die großtechnische Produktion in überkritischem Kohlendioxid fertiggestellt [TS-02]. Die Anlage soll so flexibel sein, daß Hydrierungen, sowie andere Festbettkatalysatorverfahren oder auch Hydroformylierungen etc. durchführbar sind. Der Firmenchef verspricht sich dadurch einen erheblichen technischen Vorsprung: "Anything that can be hydrogenated can be hydrogenated better this way." [TS-01]. Die Rechte an der kontinuierlichen Multipurpose-Anlage wurden schon 1997 durch ein weltweites Patent gesichert [TS-97], [TS-98].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Apparatives

#### 3.1.1 Sichtzelle

Zur Bestimmung der Löslichkeiten von Edukten und Produkten in den eingesetzten Medien Kohlendioxid, Propan und Fluoroform bzw. deren Mischungen mit Wasserstoff wurden Phasengleichgewichtsmessungen in einer Sichtzelle (10) durchgeführt. Die Numerierung in Klammern bezieht sich auf die Fließschemata der Sichtzelle (Abbildungen 3-1, 3-10) und der kontinuierlichen Anlage (Abbildungen 3-6, 3-8, 3-9) und ist in jeder Zeichnung einheitlich.

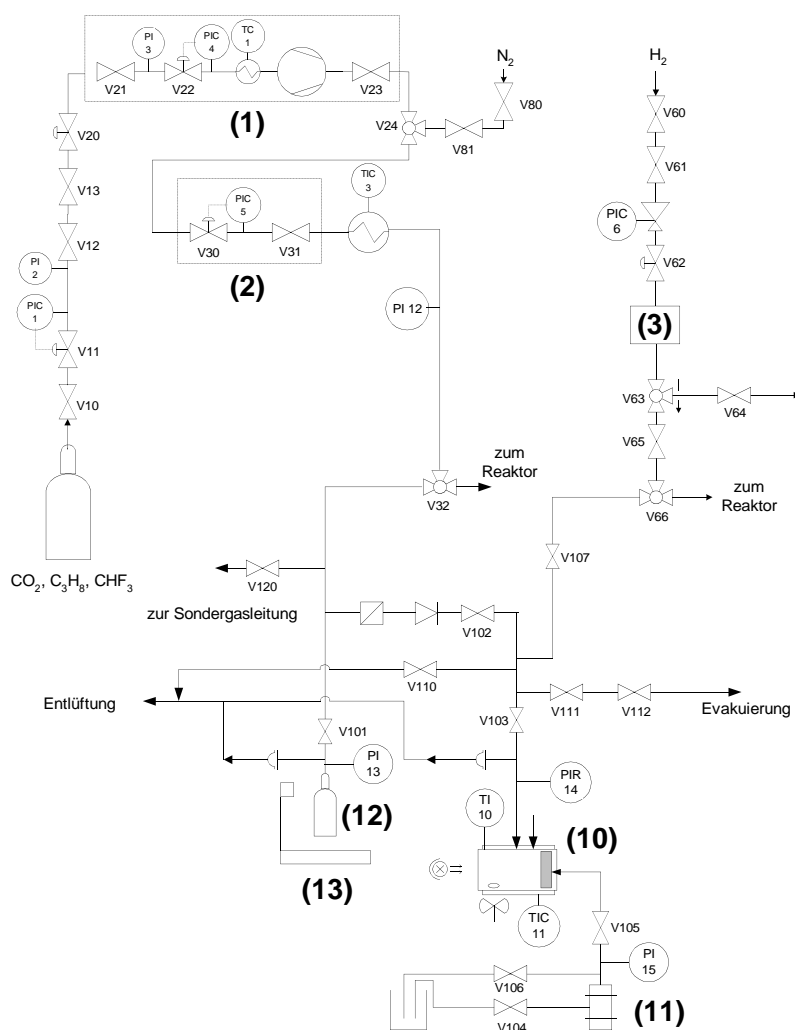


Abbildung 3-1 Sichtzelle (10) mit Peripherie und Gasversorgung.



Phasengleichgewichtsapparaturen können entweder statisch (Einstellung des Phasengleichgewichts wird abgewartet) oder dynamisch (mindestens eine Phase wird durch den Gleichgewichtsraum geführt) aufgebaut sein [BÜ-95]. Möglich ist eine Probennahme aus dem Gas- und/oder Flüssigkeitsraum, um bei mehrphasigen Systemen die genauen Zusammensetzungen zu erhalten. Da die für diese Arbeit gefertigte Sichtzelle vor allem flexibel, leicht zu reinigen und zu bedienen und sowohl für Flüssigkeiten, Pulver und grobe Feststoffe geeignet sein sollte, wurde eine statische Ausführung gewählt und auf Probennahmeverrichtungen verzichtet. Zur Vermeidung von Diffusionshemmungen wurden die kontinuierlichen Hydrierreaktionen ohnehin nur im Einphasengebiet durchgeführt. Die Apparatur wurde so geplant, daß möglichst wenig Totvolumina entstehen und der komplette Gleichgewichtsraum einsehbar war. Auch Zu- und Ableitungen wurden sehr kurz gehalten.

Die Sichtzelle wurde in der Werkstatt des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt gefertigt und besteht aus einem liegenden Zylinder mit Doppelmantel, durch den ein Heizmedium (Wasser oder Wärmeträgeröl) geführt wird. Sie ist bis 250 bar ausgelegt. Ein wassergefüllter Thermostat (TIC11) arbeitet von 25 bis 65 °C. Für Temperaturen über 65 °C kann ein elektrisches Heizband angebracht werden. Sind mehr als 80 °C erforderlich, muß der Doppelmantel mit Wärmeträgeröl gefüllt werden. Der Zylinder ist auf einer Seite durch ein 17 mm starkes Saphirglasfenster (lichte Weite 22 mm) geschlossen, auf der anderen Seite befindet sich ein polierter, auf zwei Dichtungen gelagerter Metallkolben, der hydraulisch über eine Spindelpresse (**11**) bewegt wird. Über die dadurch entstehende Volumenänderung in der Zelle wird der Druck kontrolliert - ohne dabei Einfluß auf die Zusammensetzung zu nehmen. Die Zelle verfügt zusätzlich über drei Bohrungen zur Temperaturerfassung, Gaszuführung bzw. Druckmessung und zum Eintrag von Flüssigkeiten oder feinkörnigen Feststoffen. Die Leitungen zur Zelle bzw. zum Manometer sind ebenfalls über das Thermostat beheizt. Größere Feststoffe müssen vor Verschließen des Zylinders mit dem Saphirfenster eingefüllt werden.

Das Sichtfenster wird mit einer Lampe beleuchtet, das Innere der Zelle wird dabei über einen Metallspiegel beobachtet. Ein Rührfisch sorgt für ausreichende Durchmischung, bei hohen Temperaturen ist die Zelle mit Aluminiumfolie und Glasfaserband isoliert.

Die komplette Gasversorgung (Wasserstoff (3), Kohlendioxid (1) + (2), Stickstoff) der NWA-Anlage (s. Kapitel 3.1.4) wird von der Sichtzellenapparatur mit genutzt. Die Parameter Druck und Temperatur werden von dem Meßdatenerfassungsprogramm DIOS aufgezeichnet.

Die Sichtzelle wurde mit Wasser ausgelitert, das ergab ein Gesamtvolumen (inklusive Zuleitung) von

$$V_{\text{Zelle}} = 56,3 \text{ cm}^3$$

davon variabel:  $V_{\text{var.}} = 44 \text{ cm}^3$

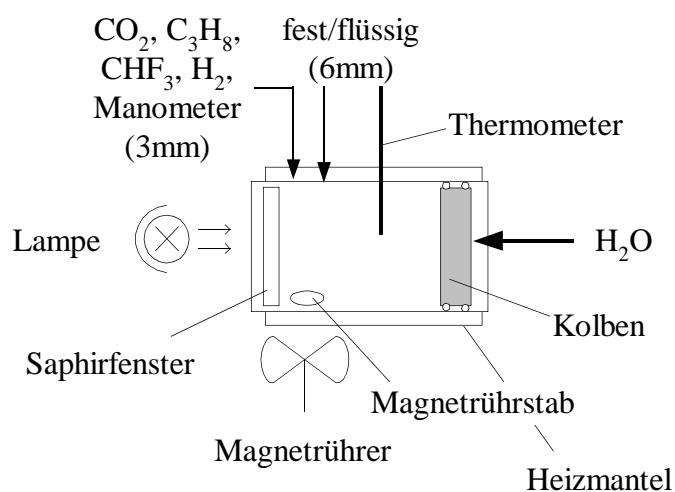


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung der Sichtzelle.

### 3.1.2 Batch-Apparaturen

#### 3.1.2.1 Schüttelenten

Die gewählte Modellsubstanz PCH-3H.F.F-enyl lässt sich auch bei Normaldruck vollständig mit Wasserstoff umsetzen. Die Niederdruckhydrierungen werden in sogenannten Schüttelenten durchgeführt. Diese Glasgefäße haben zwei Öffnungen zum Befüllen bzw. zum Spülen mit Stickstoff und Wasserstoff. Der Gaseintrag geschieht durch Schütteln der liegenden Glasgefäße auf einem Schüttelwerk, die aufgenommene Wasserstoffmenge kann an einem Zylinder abgelesen werden, der mit einer Waage korrespondiert, auf der sich ein Wasservorratsgefäß befindet (s. Abbildung 3-3). Das aufgenommene Wasserstoffvolumen entspricht dem Massenverlust im Vorratsgefäß durch in den Zylinder nachdrückendes Wasser. Für erste Katalysatortests und Vergleichsmessungen wurde diese einfache Form der Hydrierung gewählt.

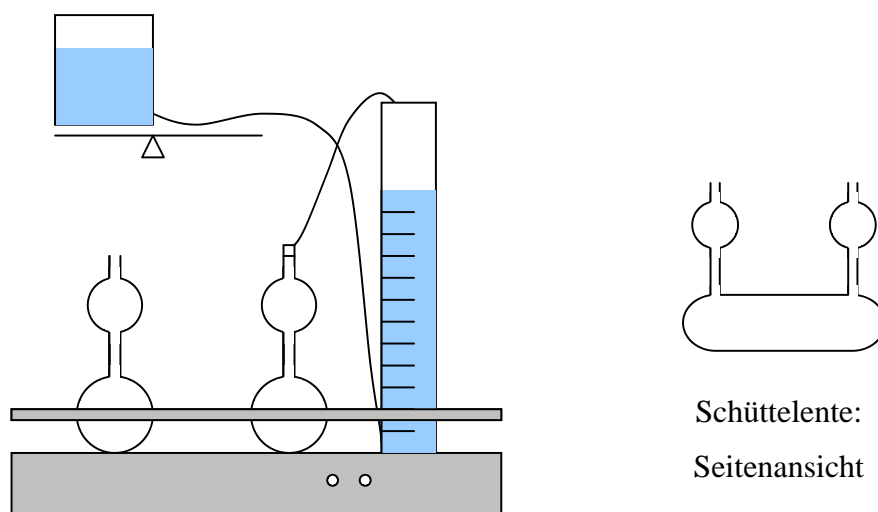


Abbildung 3-3 Glas-Schüttelenten auf Schüttelwerk mit Wasserstoffzylinder und Waage.

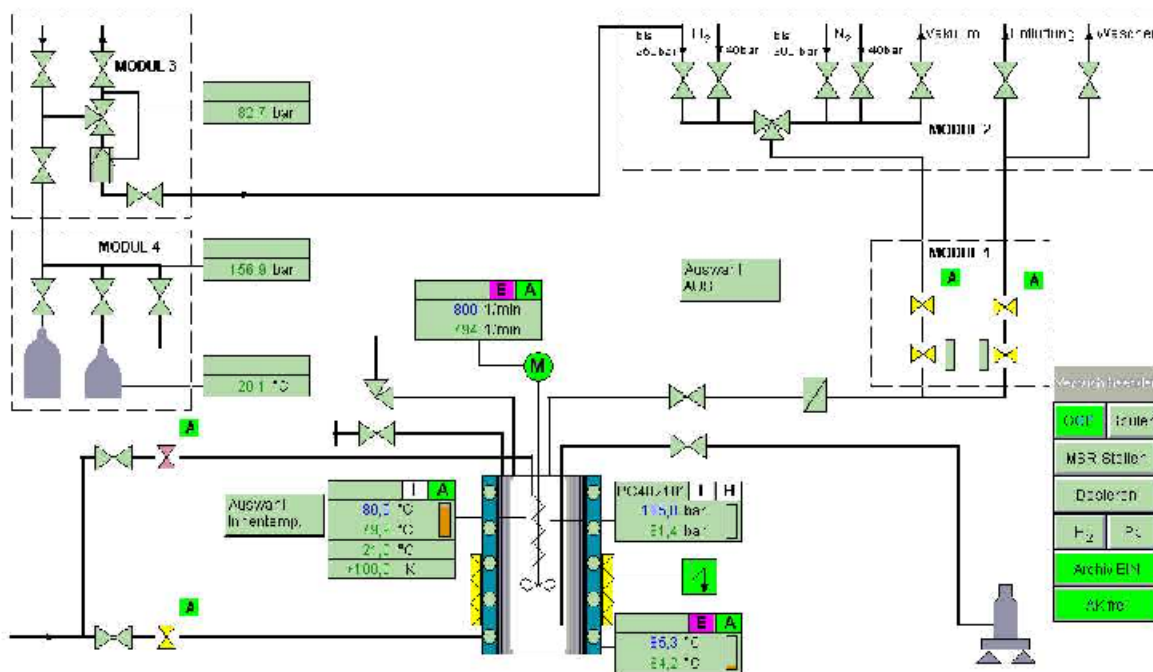
Die Wassersäule im Zylinder (ca. 1 m Höhenunterschied zum Wasserstand im Vorratsgefäß) sorgt dabei für einen Überdruck von 0,1 bar.

#### 3.1.2.2 Autoklaven

Für Reaktionen bei Drücken über 4 bar wurden stählerne Druckbehälter (Autoklaven, AKs) verwendet (s. Abbildung 3-4). Sie werden über Drosselmodule über die allgemeine Gasversorgung des Druckreaktionszentrums direkt mit Stickstoff bzw. Wasserstoff gespült (Modul 2), elektrisch beheizt und mit Wasser gekühlt. Sämtliche Autoklaven sind an ein

zentrales Meß- und Regelsystem von Siemens (PCS7) angeschlossen, das auch die Datenerfassung übernimmt.

Der Wasserstoff wird in einem Zylinder mit bekanntem Volumen (Modul 4) vorgelegt. Über den Druckabfall im Zylinder während der Reaktion berechnet PCS7 den Wasserstoffverbrauch. Das Reduzierventil am Wasserstoffmodul (Modul 3) sorgt dabei für einen konstanten Wasserstoffdruck im Reaktor.



### 3.1.3 Katalysatoren

Zur Hydrierung von Doppelbindungen kommen hauptsächlich geträgerte Platin- oder Palladiumkatalysatoren zum Einsatz, seltener Raney-Nickel. Als Träger eignen sich Kohle, Aluminiumoxid bzw. Siliziumdioxid oder Zeolithe. Der Träger muß mechanische Stabilität und eine große Oberfläche aufweisen. Das Edelmetall sollte möglichst gleichmäßig und fein darauf verteilt sein, um eine große Anzahl aktiver Zentren zu erhalten. Die Verteilung des Metalls erreicht man häufig durch Fällung aus einer wäßrigen Metallionenlösung, Trocknung und späterer Calcination, bei der das Metall reduziert und das Gegenion (z. B.  $\text{NO}_3^-$ ) freigesetzt wird.

#### Deloxan®

Entgegen der Katalysatoren für Autoklavenansätze muß ein Festbettkatalysator weitere Anforderungen erfüllen. Das Trägermaterial muß in geeigneter Form granulierbar sein, Form und Größe möglichst variabel, um ein großes Anwendungsgebiet zu ermöglichen. Der Katalysatorpellet darf kaum Abrieb aufweisen und muß unter Reaktionsbedingungen langzeitstabil sein. Außerdem sollten die Teilchen leicht durch eine Fritte im Reaktor gehalten werden können. Das Edelmetall muß fest am Träger gebunden sein, damit möglichst wenig Leaching auftritt.

Der Palladiumkatalysator Deloxan® der Firma Degussa erfüllte diese Bedingungen. Er besteht aus einem Aminopolysiloxangerüst, an dessen tertiären Aminogruppen Palladium-Partikel adsorbiert sind (s. Abbildung 3-5) [PN-92].

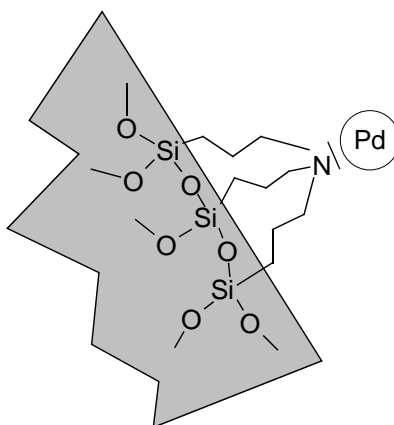


Abbildung 3-5 Deloxan® (Degussa).

Die Eigenschaften dieses Hydrierkatalysators sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt [DEG-98]:

*Tabelle 3-1 Technische Daten von Deloxan®.*

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Handelsname</b>            | Deloxan AP II                                |
| <b>Palladiumgehalt</b>        | 5 % (g/g)                                    |
| <b>Farbe</b>                  | schwarz                                      |
| <b>Partikeldurchmesser</b>    | 0,5 mm                                       |
| <b>spezifische Oberfläche</b> | 400-800 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> (BET) |
| <b>Porenvolumen</b>           | 1,5-2,8 ml g <sup>-1</sup>                   |
| <b>Schüttdichte</b>           | 1,7 g ml <sup>-1</sup>                       |

Das Porenvolumen teilt sich auf in einen Anteil an Mikroporen mit 10-30 nm Durchmesser und Mesoporen mit  $d > 30$  nm.

Deloxan® wurde speziell für Anwendungen in überkritischen Medien entwickelt [TA-95], hat aber nach drei Jahren Bewährungsprobe die Verkaufserwartungen von 100 Tonnen pro Jahr nicht erfüllt, so daß die Produktion wieder eingestellt wurde [PT-00].

### 3.1.4 NWA-Anlage

Sämtliche Ventile und Meßstellen der NWA-Anlage und der Sichtzelle sind im Anhang aufgelistet (s. Kapitel 8.7).

#### 3.1.4.1 Flüssiges Edukt und Produkt

Die vorhandene Apparatur zur Untersuchung kontinuierlicher Reaktionen in überkritischen Medien stammt von der Firma NWA aus Lörrach und wurde bereits für eine andere Arbeit verwendet [SCH-98]. Sie besteht aus drei Modulen (Fa. NWA) zur Kondensation mit anschließender Komprimierung **(1)** mit einem Maximator, Druckregelung über ein Reduzierventil **(2)** und zweistufigen Entspannung **(21)** des Kohlendioxids über beheizte Druckminderer, einer HPLC-Pumpe **(20)** zum Zudosieren flüssiger Edukte oder gelöster Feststoffe, einem elektrisch beheizten Rührmotor **(5)** (Fa. Medimex), einem Wasserstoffdosiersystem mit 6-Port-Valve **(3)** (Fa. Rheodyne) und 100 µm HPLC-Probenschleife und einem Rohrreaktor (Werkstatt Merck) mit Festbettkatalysator (Deloxan®) **(6)** (s. Abbildung 3-6).

*Abbildung 3-6 NWA-Anlage für flüssiges Edukt und Produkt.*



Der Reaktor hat einen Durchmesser von  $d = 9$  mm, eine Höhe von  $h = 160$  mm und ein Volumen von  $V = 10,2$  ml. Er kann gegebenenfalls mit einem Heizband beheizt werden oder ist einfach mit Aluminiumfolie isoliert.

Nach der Entspannung wird das flüssige Produkt in einer Waschflasche aufgefangen, während Kohlendioxid und nicht umgesetzter Wasserstoff über ein Rotameter zur Durchflußbestimmung zur Abluftleitung über Dach geführt werden. Das Rotameter ist von 0 bis 250 mm skaliert; die vom Hersteller angegebene Eichkurve für Kohlendioxid ist dem Anhang beigelegt. Der Kohlendioxidaustrag wird über V52 am Entspannungsmodul **(21)** zwischen 0 und 320 l/h eingeregelt. Druck und Temperatur (PI20, TI4, TI5) werden vom Meßdatenerfassungsprogramm DIOS kontinuierlich aufgezeichnet. Die Daten können zur weiteren Bearbeitung nach Excel transferiert werden. Weitere Parameter werden in regelmäßigen Abständen notiert. (Die Computererfassung war nur bei vier Meßstellen möglich, da an der DIOS-Schnittstelle nicht mehr Eingänge zur Verfügung standen.)

Mit den beiden Eingangsmodulen **(1)**, **(2)** konnte die komplette Sondergasringleitung in der Autoklavenstation mit Kohlendioxid versorgt werden. Autoklavenansätze mit Kohlendioxid waren damit an jedem AK-Stellplatz möglich.

### 3.1.4.2 Festes Edukt und Feststoffaustrag

Da der von NWA vorgesehene Feststoffaustrag mit einem getakteten Entspannungsventil nicht verstopfungs- und lösungsmittelfrei funktionierte [SCH-98], mußte eine andere Lösung gefunden werden. Angelehnt an den RESS-Prozeß (Kapitel 2.4.1.3) wurde folgender Aufbau im Rahmen dieser Arbeit realisiert: Von Herrn Dr. Türk (TU Karlsruhe) wurden drei Einstrahldüsen mit Öffnungsquerschnitten von 60, 80 bzw. 100 µm erhalten, die die Versprühung gelöster Feststoffe aus überkritischen Medien ermöglichen. Sie sind folgendermaßen aufgebaut (s. Abbildung 3-7, Zeichnung nicht maßstabsgerecht):

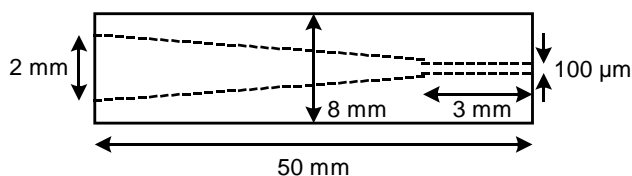


Abbildung 3-7 Querschnitt der verwendeten Einstrahldüsen.

Die Düsen bestehen aus einem 50 mm langen VA-Stahl Stab mit 8 mm Durchmesser, in den eine konische Bohrung bis ca. 3 mm vor Ende des Stabs eingebracht wird (Werkstatt, TU Karlsruhe). Die eigentliche Düse wird lasergebohrt (Günther Frey GmbH & Co. KG).

Diesem Produktaustrag wurde zum ersten Mal eine Hydrierreaktion vorgeschaltet (s. Abbildung 3-8): Das feste Edukt wird batchweise in dem Sättiger (4) vorgelegt. Eine Fritte am Sättigerausgang sorgt dafür, daß keine Feststoffpartikel in den Mischer gelangen. Nach dem Reaktor (6), der mit Deloxan® gefüllt ist, gelangt die Reaktionslösung direkt über die elektrisch beheizte Düse (7) in einen (von einer Schutzscheibe umgebenen) Plexiglasabscheider ( $V \sim 1,5$  l) (8), der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Das Produkt wird von einem Papierfilter zurückgehalten. Die Wasserstoff- und Kohlendioxid-Versorgung und Dosierung bleibt bei allen Versuchen in der NWA-Anlage gleich. Die komplette Anlage für die Hydrierung von Feststoffen zeigt Abbildung 3-8.

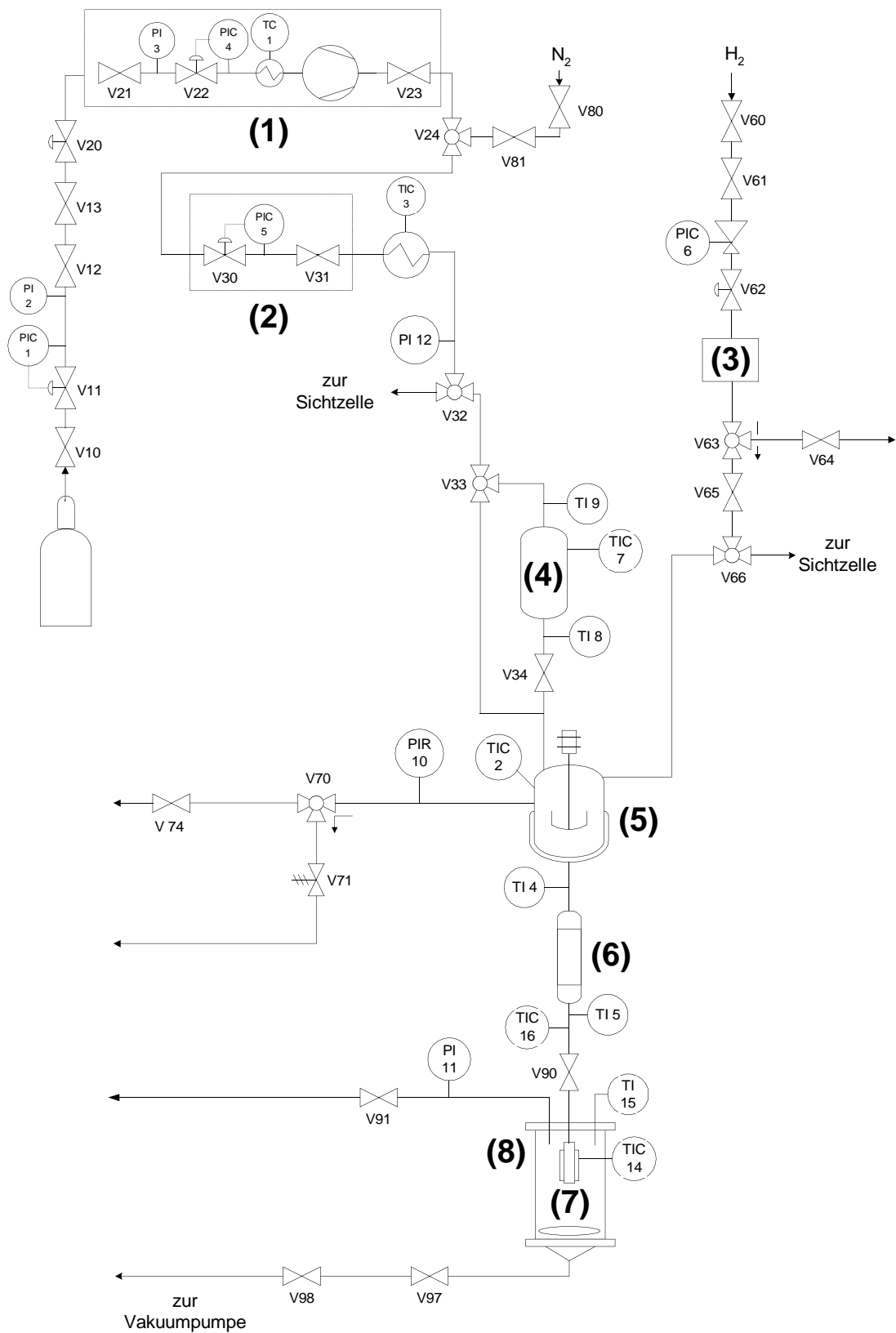


Abbildung 3-8 NWA-Anlage für festes Edukt und Produkt.

### 3.1.4.3 Flüssiges Edukt mit Feststoffaustrag

Wird die Substanz erst während der Hydrierung fest, kann das flüssige Edukt über die HPLC-Pumpe (20) zugeführt und nach vollständiger Reaktion über die Düse versprüht werden (Abbildung 3-9). Der sonstige Aufbau bleibt gleich.

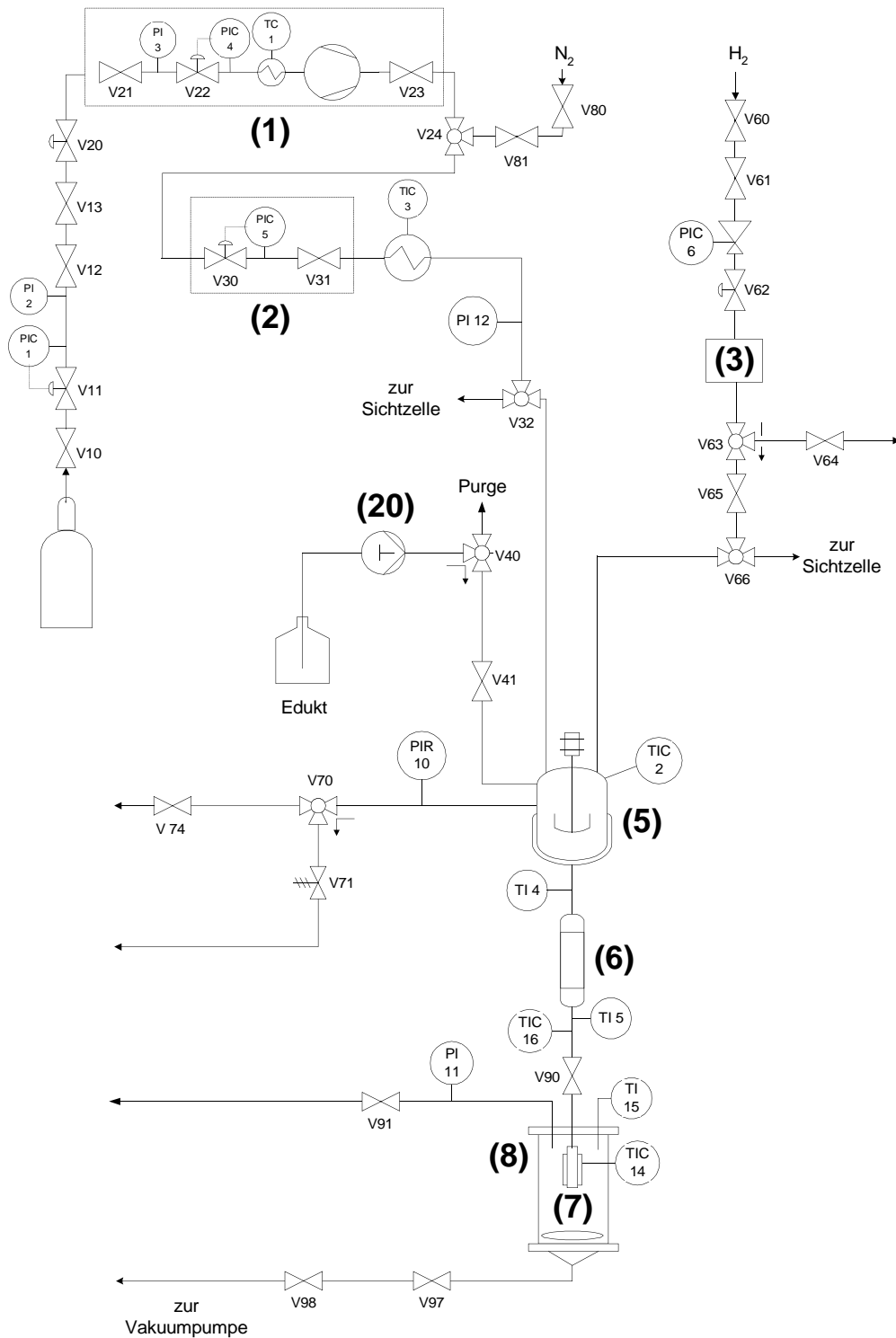


Abbildung 3-9 NWA-Anlage für flüssiges Edukt und festes Produkt.

Die komplette Anlage findet auf einem Tisch Platz und ist in Abbildung 3-10 dargestellt:

*Abbildung 3-10 Komplette NWA-Anlage mit Gasversorgung und Sichtzelle.*

## 3.2 Versuchsdurchführung

### 3.2.1 Sichtzellenuntersuchungen

Die Substanz wird über die 6 mm Bohrung des Zylinders vorgelegt (s. Abbildung 3-2), gegebenenfalls Wasserstoff über das Dosiersystem (3) eingefüllt und komprimiertes Kohlendioxid aus einer Lecture-Bottle (12) eingewogen. Die Lecture-Bottle ihrerseits wurde über die Module (1) und (2) befüllt. Ohne neue Substanzeinwaage konnten mehrere Zusammensetzungen untersucht werden, indem weiteres Kohlendioxid aufgepreßt oder Modifier zugegeben wurde. Der angeschlossene Thermostat (TIC 11) wurde auf 25 °C eingeregelt und die Einstellung des Phasengleichgewichts abgewartet. Der Maximaldruck in der Zelle ist durch das vorhandene Manometer auf 250 bar beschränkt. War die Lösung völlig klar und einphasig, wurde der Druck mit Hilfe der Spindelpresse (11) langsam reduziert, bis sich eine Trübung einstellte. Der entsprechende Druck wurde notiert und die Lösung zur Klärung wieder komprimiert. Dabei wurde der Druck das erste Mal etwas zügiger verringert, um den Bereich des Trübungspunkts abschätzen zu können, danach wurde der Druck knapp über dem Trübungsdruck sehr langsam reduziert, um dem System Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zu geben. Jeder Trübungspunkt wurde auf diese Weise viermal gemessen, danach wurde die Temperatur in 5 °C-Schritten erhöht (bis 65 °C). Für Temperaturen bis 80 °C wurde der Thermostat abgetrennt und ein Heizband um den Doppelmantel gelegt. Bei noch höheren Temperaturen wurde der Doppelmantel getrocknet, zur besseren und gleichmäßigeren Wärmeleitung mit Wärmeträgeröl gefüllt und weiterhin elektrisch beheizt. Nach Messungen bei über 100 °C mußten anschließend die porös gewordenen Dichtungen des beweglichen Kolbens ausgetauscht werden. Aufgrund der festgestellten Abhängigkeit der Trübungspunkte von der Temperaturführung (Heizen oder Kühlen) wurden die Trübungspunkte bei tieferen Temperaturen beim Abkühlen der Probe gemessen. Das Kühlen erfolgte entweder einfach durch Ausschalten des Thermostats oder – bei großen Temperaturdifferenzen – zuerst durch Zugabe von Eiswürfeln in das Temperierbad.

Vor jeder neuen Einwaage wurde die Sichtzelle auseinandergebaut, die Einzelteile mit Tetrahydrofuran oder Aceton gespült und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Versuche mit Propan bzw. Fluoroform wurden auf gleiche Weise durchgeführt. Die Eingangsmodule wurden mit dem entsprechenden Gas gespült und gefüllt. Dem Kondensator wurde dabei mehr Zeit zur Verflüssigung gegeben (bis zu einer Stunde), weil

die Dampfdrücke der beiden Gase Fluoroform (37 bar) und Propan (8 bar) geringer sind als der von Kohlendioxid (56 bar). Die Leistung des Kondensators (1) reichte daher nicht aus, um mit diesen Gasen kontinuierliche Versuche durchzuführen.

Bei Versuchen mit Wasserstoff wurde die Masse an Gas direkt aus dem Druckanstieg in der Zelle, der Temperatur und dem Volumen der Zelle nach dem idealen Gasgesetz berechnet, da bei den geringen Mengen eine Einwaage zu ungenau gewesen wäre.

### 3.2.2 Katalysatorherstellung

Die Imprägnierung der Trägermaterialien Mordenit, ZSM-5 und  $\beta$ -Zeolith (Fa. Uetikon AG) erfolgte mit wässriger  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ -Lösung (Palladium-Menge berechnet für Belegungen von 5 % (g/g)). Der pH-Wert der Suspension wurde mit 32 %iger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 8-9 eingestellt, bei pH-Wert Erniedrigung weitere Ammoniaklösung zudosiert. Nach 48 h Rühren wurde der Träger abgesaugt und mit ca. 1000 ml Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde mittels Plasma-Atomemissionsspektroskopie ICP auf verbliebenes Edelmetall untersucht und daraus der tatsächliche Edelmetallgehalt des Katalysators berechnet.

Getrocknet wurde er bei 110 °C und Vakuum für 24 h. Die Proben waren anschließend hellgelb bis beige. Die Calcination erfolgte im Muffelofen für zwei Stunden bei 300 °C und einem Stickstoff/Wasserstoffstrom (5 %  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ ). Beim Heizen und Kühlen wurde der Wasserstoff durch reinen Stickstoff ersetzt. Danach waren die Pulverkatalysatoren schwarz gefärbt, was den Erfolg der Reduktion von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  zu  $\text{Pd}^0$  anzeigte. In einer Schüttelente wurde mit Zimtsäureethylester die Hydrierfähigkeit des gewonnenen Katalysators getestet.

### 3.2.3 Schüttelentenansätze

Jeweils 2 g Substanz werden mit ca. 100 ml Lösungsmittel versetzt und 0,2 g Katalysator zugegeben. Die Schüttelente wird auf dem Schüttelwerk eingespannt, mit Stickstoff und Wasserstoff gespült und der Zylinder mit Wasserstoff gefüllt. Die Waage wird tariert und der Wert des Zylinders notiert. Der Ansatz wird nach beendeter Reaktion über eine Nutsche abgesaugt, der Katalysator verworfen und die Lösung mittels GC und HPLC analysiert.

### 3.2.4 Autoklavenansätze

Der Autoklaventopf ist frei beweglich. Er wird mit Edukt, Lösungsmittel, Katalysator und eventuellen Zusätzen befüllt, in das Chassis eingebracht, mit einer Dichtung aus PTFE versehen, verschraubt und nach dreimaligem Spülen mit Stickstoff und Wasserstoff (jeweils ca. 5 bar) mit dem gewünschten Druck an Wasserstoff beschickt.

Bei Ansätzen mit Kohlendioxid aus der Sondergasringleitung wird erst das CO<sub>2</sub> über einen Metallschlauch, der vom Modul direkt in den Autoklaven führt, eingebracht. Da es nicht möglich war, eine Einwaage an Kohlendioxid zu bestimmen, wurde versucht, bei den Batchansätzen immer über einen Zeitraum von einer Minute (ab Druckkonstanz, ca. 56 bis 63 bar) CO<sub>2</sub> in den Autoklaven einzuleiten, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Dann wird Wasserstoff zugegeben, der über die allgemeine Gasversorgung mit bis zu 250 bar entnommen werden kann.

Da alle vorhandenen Kunststoffdichtungen (Teflon, PE, Viton, Kalrez) nach der Umsetzung stark deformiert waren und sich Blasen und Risse bildeten, wurde jeder Versuch mit einem neuen Dichtungsring durchgeführt. Bei den folgenden Umsetzungen wurde auf das günstigste Material (Viton) zurückgegriffen.



### 3.2.5 Kontinuierliche Hydrierung flüssiger Flüssigkristallvorstufen

#### Wahl der Modellsubstanz

Zur Testung der kontinuierlichen Hydrierung wurde ein flüssiges Enyl gewählt, um die apparativen Probleme des Feststoffaustrags zu umgehen. Als Modellsubstanz wurden aus einer laufenden Kampagne 5 kg der Flüssigkristallvorstufe PCH-3H.F.F-enyl (Charge: Ans. 2+3/99) zurückgestellt, um Qualitätsschwankungen des Edukts zu vermeiden. Das Lösungsmittel Heptan wurde destillativ entfernt und das Enyl lag anschließend in einer Reinheit > 99 % (GC) vor. Die Substanz wird im folgenden als PCH-enyl abgekürzt, die hydrierte Spezies dementsprechend mit PCH.

#### Durchführung

Die Arbeitsweise an der NWA-Anlage wurde an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben [SCH-98]. Das Eingangsmodul (1) muß mindestens eine halbe Stunde bei geöffnetem Ventil laufen, bevor genug Kohlendioxid einkondensiert ist, um einen kontinuierlichen Fluß zu gewährleisten. Dann werden die Heizungen TIC2, 3, 6 und 7 angestellt. An V22 wird ein Vordruck von mindestens 50 bar mehr als in der Anlage gewünscht eingeregelt, V23 wird geöffnet, der Betriebsdruck mit Hilfe des Drosselventils V30 am Regelmodul (2) eingestellt und anschließend V31 vorsichtig geöffnet, damit das komprimierte Gas die Anlage füllen kann.

Nach Öffnen von V50 wird der Anlagendruck über V51 auf unterkritischen Druck reduziert (25-45 bar) und V52 gerade so weit geöffnet, daß am Flowmeter der vorgesehene Gasaustrag erreicht wird. Am Entspannungsmodul muß V54 offen sein, damit sich im Auffanggefäß kein Überdruck aufbaut.

Der Wasserstoffdruck wird von den 250 bar, die der Kompressor des Gebäudes vorlegt, an V62 auf Reaktordruck + 20 bar gedrosselt. Das Wasserstofftaktgerät wird auf die vorher über Gleichung 3-5 ermittelte Taktrate eingestellt und angeschaltet, damit sich der Katalysator mit Wasserstoff sättigen kann.

Die zugeführte Stoffmenge  $\Delta n_{H_2}$  ermittelt sich wiederum über das ideale Gasgesetz aus der Differenz der Menge an Wasserstoff  $n_F$  in der 100  $\mu$ m Schleife, wenn diese zum Druckminderer PIC6 ( $p_{H_2}$ ) geöffnet ist (Gleichung 3-1) und der Stoffmenge  $n_E$  in der Schleife ( $V_{Kap}$ ) bei der Entspannung auf Reaktionsdruck ( $p_{sys}$ ) (Gleichung 3-2).

$$n_F = \frac{p_{H_2} \cdot V_{Kap}}{R \cdot T}$$

*Gleichung 3-1 Stoffmenge an Wasserstoff in der gefüllten Kapillare.*

$$n_E = \frac{p_{Sys} \cdot V_{Kap}}{R \cdot T}$$

*Gleichung 3-2 Stoffmenge an Wasserstoff in der entleerten Kapillare.*

Die Differenz ergibt:

$$\Delta n_{H_2} = n_F - n_E = \frac{(p_{H_2} - p_{Sys}) \cdot V_{Kap}}{R \cdot T}$$

*Gleichung 3-3 Stoffmengendifferenz an Wasserstoff pro Takt.*

Die Taktrate, die am Gerät (3) eingestellt werden muß, um die gewünschte Wasserstoffdosierung zu erreichen, ermittelt sich aus der mit Gleichung 3-3 berechneten Stoffmenge an Wasserstoff pro Takt ( $\Delta n_{H_2}$ ), der eingestellten oberen Taktgrenze (OTG) des Dosiergeräts, dem Stoffmengenstrom des Enyls ( $\dot{n}_{LC}$ ) und dem Sicherheitsfaktor  $N_{H_2}$

$$N_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{LC}},$$

*Gleichung 3-4 Sicherheitsfaktor für den Wasserstoffüberschuß.*

der über das Verhältnis zwischen der Stoffmenge an Wasserstoff ( $n_{H_2}$ ) und der Stoffmenge an Flüssigkristallvorstufe ( $n_{LC}$ ) den Wasserstoffüberschuß bestimmt (s. Gleichung 3-4). Somit wird die Taktrate nach Gleichung 3-5 erhalten:

$$T_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{OTG \cdot \dot{n}_{LC} \cdot N_{H_2}}$$

*Gleichung 3-5 Berechnung der Taktrate.*

Nach ca. zehn Minuten Wasserstoffsättigung des Katalysators beginnt man mit der Dosierung des Flüssigkristallenyls. Die kleinste Menge, die die Pumpe in einem Hub fördern kann, beträgt 0,2 ml. Sind Flüsse unter 0,2 ml/min gefordert, ist die Zeit zwischen

den Hüben zu lange, als daß man von gleichmäßiger Förderung sprechen könnte. Für geringere Flüsse kann ein kleinerer Pumpenkopf eingebaut werden. Die Dosierung sollte so gewählt werden, daß die Konzentration an Edukt im Kohlendioxidstrom die Löslichkeitsgrenze bei gegebenem Druck und Temperatur nie überschreitet.

Der Stoffmengenstrom ( $\dot{n}_{LC}$ ) errechnet sich über die Flußrate ( $\dot{V}_{HPLC}$ ), die Dichte des Enyls ( $\rho_{LC}$ ) und die molare Masse ( $M_{LC}$ ) nach Gleichung 3-6:

$$\dot{n}_{LC} = \frac{\rho_{LC} \cdot \dot{V}_{HPLC}}{M_{LC}}$$

*Gleichung 3-6    Stoffmengenstrom des flüssigen Enyls.*

Die Probennahme erfolgt durch einen Erlenmeyerkolben mit Schliff, der zwischen Entspannungsmodul (21) und Rotameter geschaltet ist. Er ist aus Sicherheitsgründen von einer Plexiglasbox umgeben, die nur zum Wechseln der Vorlage (viertelstündlich bis stündlich) entfernt wird. Die Analytik der Proben erfolgt mittels GC und HPLC. Das Kohlendioxid wird nach dem Rotameter über die Abluftleitung über Dach abgeführt.

Beim Abfahren ist darauf zu achten, daß erst die Ventile V22 und V30 komplett geschlossen sein sollten, bevor das Eingangsventil V21 abgesperrt wird. Sinkt der Flaschenvordruck (PI3) auf unter 45 bar, muß die Kohlendioxidflasche ausgewechselt werden, da nicht mehr schnell genug Gas für den kontinuierlichen Betrieb einkondensiert werden kann. Das zeigt sich in heftigem Klopfen des Maximators.

### 3.2.6 Kontinuierliche Hydrierung fester Flüssigkristallvorstufen

Zur Testung der Funktionsweise und der benötigten Drücke und Temperaturen zum verstopfungsfreien Austrag wurden zuerst Extraktionsversuche ohne Wasserstoff und Katalysator durchgeführt. Der Reaktor war dabei mit Glaskugeln gefüllt.

Kontinuierliche Hydrierversuche mit Feststoffaustrag wurden mit CCP-3O2.FF-enyl (s. S. 37) durchgeführt, welches im weiteren Text vereinfacht als CCPO-enyl benannt ist. Das Kohlendioxid wird in dem Kompressor (1) auf überkritischen Druck gebracht und der Anlagendruck über das Modul PR102 (2) eingeregelt (100-150 bar).

2 g des festen Edukts werden in einem elektrisch beheizten Sättiger (4) vorgelegt, der zu Dreivierteln mit Glaskugeln als statischem Mischer gefüllt ist. Bevor die Anlage über mehrere Stunden verstopfungsfrei laufen kann, müssen Temperatur, Druck und

Kohlendioxidfluß stationär sein. Das erreicht man durch ein ca. dreißigminütiges Spülen der Anlage bei Reaktionsparametern über einen Bypass, der den Sättiger umgeht. Die Wasserstoffdosierung (3) wird zugeschaltet, um den Katalysator mit Wasserstoff zu sättigen. Erst dann wird das Ventil V33 zum Sättiger umgestellt. Das vorgewärmte und komprimierte Kohlendioxid löst entsprechend des bestehenden Drucks und der Temperatur kontinuierlich kleine Mengen des Edukts aus dem Sättiger und transportiert es zum Mischer (5), wo es mit dem eindosierten Wasserstoff verrührt und im Reaktor (6) an Deloxan® umgesetzt wird. Das Ventil V90 kann bei Problemen wie Verstopfung oder zu starkem Druckverlust geschlossen werden. Die Entspannung geschieht unmittelbar hinter dem Reaktor in einen durchsichtigen Kunststoffabscheider (8), der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist, die einen leichten Unterdruck erzeugt (ca. 800 mbar). Die Versprühung erfolgt über die elektrisch beheizte Düse (7). Das Produkt wird von einem Papierfilter zurückgehalten, der bei jedem Versuch ausgewechselt wird. Das Produkt auf dem Filter bzw. den Abscheiderwänden wird gewogen. Über die Menge und die Versuchsdauer kann der Flüssigkristallaustrag errechnet werden. Das Produkt wird chromatographisch analysiert (HPLC) und die Kongruenzverteilung bestimmt.

### **3.2.7 Kontinuierliche Hydrierung mit flüssiger Eduktvorlage und Feststoffaustrag**

Dieser Versuchsaufbau wurde nicht zur Umsetzung einer Flüssigkristallvorstufe gewählt, sondern zur Hydrierung eines im Druckreaktionszentrum vorhandenen Naturstoffs (Jojobaöl), welcher, ebenso wie dessen Hydrierprodukt, für die Kosmetikindustrie interessant ist:

Jojobaöl ist ein gelbes, öliges Gemisch verschiedener ungesättigter Ester, das aus dem Jojobastrauch (*Simmondsia chinensis*) gewonnen wird. Sowohl das Öl als auch sein festes, weißes Hydrierprodukt werden in der Kosmetikindustrie in Haar- und Hautpflegemitteln eingesetzt [RÖ-95]. Hydriertes Jojobaöl findet zudem Verwendung in verschiedenen Wachspflegemitteln (z. B. Schuhcreme). Wegen der geringen Löslichkeit von Edukt und Produkt in konventionellen Lösungsmitteln, vor allem bei Temperaturen unter 80 °C, ist die Katalysatorabtrennung durch Filtration bei batchweiser Hydrierung problematisch. Kontinuierliche Reaktionsführung mit anschließendem lösungsmittelfreiem Produktaustrag könnte hier von erheblichem Vorteil sein.

Trotz der ebenfalls schlechten Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid (s. Kapitel 4.1.2.8) wurde anhand dieser Reaktion die Flexibilität der NWA-Anlage und die Möglichkeit der Übertragung der direkten Versprühung auf nicht-flüssigkristalline Substanzen getestet.

Die Hydrierung wurde mit der gleichen Katalysatorschüttung durchgeführt wie die Umsetzung des CCPOs (Deloxan®). Die Anlage wurde zuvor mit Tetrahydrofuran gespült und mit Kohlendioxid getrocknet. Das Öl wurde bei einer Versuchsreihe kontinuierlich über die HPLC-Pumpe (**20**) zudosiert (0,1 ml/min). In einem weiteren Experiment wurde die Anlage mit dem Edukt geflutet und Kohlendioxid nur zur Erhaltung des zum Austrag nötigen Drucks von 100 bar aufgepreßt. Das Produkt wurde versprüht wie oben beschrieben (s. Kapitel 3.1.4.2, S. 64).

Sämtliche Versuchstabellen sind dem Anhang beigelegt.

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 GC-Analytik

Die Trennung von Edukt und Produkt der Modellschubstanz PCH ließ sich mit Hilfe der Gaschromatographie mit einem FID-Detektor bewerkstelligen. Die Flüssigkeit wurde 1:10 mit Tetrahydrofuran oder Heptan verdünnt und 0,2 µl über eine GC-Spritze auf die Säule aufgebracht. Bei Umsetzungen in konventionellen Lösungsmitteln wurde die Reaktionslösung direkt aufgebracht. Die genauen Parameter sind im Anhang zu finden (s. Kapitel 8.13). Produkt und Edukt ließen sich auf diese Weise auftrennen, nicht jedoch die beiden entstehenden Stereoisomere *cis* und *trans*. Zu deren Auswertung mußte eine HPLC-Methode entwickelt werden.

Die drei zu erwartenden Peaks von CCP-3O2FF (Enyl, *cis*-, *trans*-Isomer) konnten gaschromatographisch auf der vorhandenen Säule überhaupt nicht getrennt werden.

#### 3.3.2 HPLC-Analytik

Ein Problem stellte die Trennung der beiden Isomere *cis/trans* des PCH-3H.F.Fs dar. Bei der Flüssigchromatographie wurden einige Säulen getestet. Wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit überlagerten oder überlappten die Peaks von Edukt und *cis*-Isomer bei den ersten Messungen. Am besten zeigte sich eine Hintereinanderschaltung zweier 250 mm RP-Säulen mit einem Eluenten aus 93 % Acetonitril mit nur 7 % Wasser, mit deren Hilfe nicht nur die Produktisomere, sondern auch das Edukt gut aufgelöst wurden. Allerdings mußten dafür Retentionszeiten von bis zu 30 Minuten in Kauf genommen werden. Für Einzelheiten sei auf den Anhang verwiesen.

Für die Auswertung wurde von gleichem Absorptionsvermögen der beiden Isomere ausgegangen. Da die Integration der Peaks für das verbleibende Edukt immer deutlich größere Werte ergab als die Auswertung per GC, muß davon ausgegangen werden, daß die Absorption des Enyls über der des Produkts liegt. Für Umsatzbestimmungen wurde daher immer der GC-Wert herangezogen.

Für die Verbindung CCPO jedoch mußte der Umsatz mittels HPLC-Analytik bestimmt werden, da es nicht möglich war, auf der vorhandenen GC-Säule Edukt und die beiden Produktisomerenpeaks zufriedenstellend zu trennen. Die *cis/trans*-Trennung per HPLC war hier weniger schwierig und zeitaufwendig als beim PCH und gelang in reinem Acetonitril bei Retentionszeiten unter 15 Minuten.

### 3.3.3 Korngrößenverteilung

Zur Ermittlung der Partikelgröße wurden Laserbeugungsmessungen durchgeführt: Die Substanz wird in Wasser dispergiert (wenn wasserlöslich in Silikonöl o. ä.) und etwas Emulgator (Nonidet) hinzugefügt. Die Emulsion wird für fünf Minuten im Ultraschallbad homogenisiert und mögliche Agglomerate zerstört und dann in das Laserbeugungsgerät eingefüllt. Gemessen wird die Ablenkung eines Laserstrahls bei 633 nm (He/Ne-Laser) bei Durchtritt durch eine Küvette, die die Emulsion kontinuierlich durchströmt. Die Messung wird mindestens fünf Mal wiederholt und die Abweichung der Ergebnisse beobachtet. Sind die Varianzen zu groß, deutet das darauf hin, daß sich wiederum Agglomerate gebildet haben. Dann muß die Probe auch während der Messungen beschallt werden. Dabei läuft man allerdings Gefahr, die Partikel selbst zu zerschlagen, deshalb muß auch hier auf Konstanz der Ergebnisse geachtet werden. Der Computer berechnet aus dem entstandenen Beugungsbild die mittlere Partikelgröße und die Korngrößenverteilung.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Löslichkeitsuntersuchungen

#### 4.1.1 In konventionellen Solventien

Zu Beginn wurde die Löslichkeit der flüssigen Modellschubstanz PCH-enyl in konventionellen Lösungsmitteln getestet, um einen Anhaltspunkt über die Löslichkeit in dem unpolaren Medium Kohlendioxid zu erhalten. Jeweils 0,1 g LC wurden mit 1 g Lösungsmittel in einem Reagenzglas für fünf Minuten bei Zimmertemperatur in einem Ultraschallbad behandelt. Wie aus Tabelle 4-1 ersichtlich, ist die Flüssigkeit in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme der stark polaren Alkohole sehr gut löslich.

*Tabelle 4-1      Löslichkeit von PCH-3H.F.F-enyl bei 20 °C in verschiedenen Lösungsmitteln bezogen auf die relative Dielektrizitätskonstante als Maß für die Polarität: (-), (--): Löslichkeit unter 10 % (g/g); (+), (++) : Löslichkeit größer als 10 % (g/g).*

| Lösungsmittel   | Relative Dielektrizitätskonst. $\epsilon$ | Löslichkeit 10 % (g/g) |
|-----------------|---|------------------------|
| MeOH            | 32,6                                      | (--)                   |
| EtOH            | 24,3                                      | ( - )                  |
| Aceton          | 20,7                                      | (++)                   |
| Tetrahydrofuran | 7,4                                       | (+)                    |
| Chloroform      | 4,8                                       | (++)                   |
| Xylol           | 2,4                                       | (++)                   |
| Toluol          | 2,3                                       | (++)                   |
| Heptan          | 1,9                                       | (++)                   |



Einen Vergleich zu überkritischem Kohlendioxid gibt Tabelle 4-2:

*Tabelle 4-2 Relative Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid bei 100 bar, 31 °C.*

| Lösungsmittel | Relative Dielektrizitätskonst. $\epsilon$ |
|---------------|---|
| Kohlendioxid  | 1,6                                       |

Die Dichte des Enyls wurde zu  $1,06 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt, indem eine 10 ml Meßpipette leer und gefüllt mit Enyl gewogen wurde. Die Substanz ist also geringfügig schwerer als die meisten Lösungsmittel und bleibt am Boden des Reagenzglases.

Die Ergebnisse der Lösungsversuche der festen Flüssigkristallvorstufe CCPO-enyl in Standardlösungsmitteln finden sich in Tabelle 4-3. Hier wurde zusätzlich die Löslichkeit bei einer Temperatur des Ultraschallbads von 40 °C untersucht. Wieder wurden 10 % (g/g) des Enyls eingewogen.

*Tabelle 4-3 Lösungsverhalten von 10 % (g/g) CCPO-enyl in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 und 40 °C; (-), (--): Löslichkeit unter 10 % (g/g); (+), (++), (+++): Löslichkeit größer als 10 % (g/g).*

| Lösungsmittel   | Löslichkeit bei RT | Löslichkeit bei 40 °C |
|-----------------|--------------------|-----------------------|
| MeOH            | (--)               | (--)                  |
| EtOH            | (--)               | (--)                  |
| Aceton          | ( - )              | ( + )                 |
| Tetrahydrofuran | ( + )              | ( ++ )                |
| Chloroform      | (+++)              | (+++)                 |
| Xylol           | (++)               | (++)                  |
| Toluol          | (++)               | (++)                  |
| Heptan          | (--)               | (--)                  |

In Chloroform lassen sich auch leicht 20 % (g/g) des CCPO-enyls lösen, in Heptan liegt die Löslichkeitsgrenze bei 5 % (g/g).

### **4.1.2 Sichtzellenmessungen**

Die Zelle konnte mit Einwaagen eines Fluids zwischen 20 und 100 g betrieben werden, allerdings war es durch das begrenzte variable Volumen der Sichtzelle nicht möglich, sämtliche Mischungen über den gesamten Druck- und Temperaturbereich zu untersuchen, da einerseits bei steigender Temperatur die Verbindung so gut löslich war, daß der Druck mit Hilfe der Spindelpresse nicht weit genug reduziert werden konnte, um die Substanz auszufällen und andererseits der Stoff bei niedrigen Temperaturen manchmal bis 250 bar nicht gelöst und die Trübungspunkte erst ab höherer Temperatur ermittelt werden konnten.

Konnte das LC bei gegebener Temperatur innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens (mehrere Stunden) nicht in Lösung gebracht werden, wurde es bei höherer Temperatur gelöst und dann die Temperatur langsam gesenkt. Auf diese Weise konnten weitere Trübungspunkte gemessen werden.

Wichtig war die Reinheit des Fluids und aller Verbindungen, da schon winzige Spuren von Wasser sich am Sichtfenster der Zelle niederschlugen und die Lösungen trüb erscheinen ließen.

#### 4.1.2.1 PCH-3H.F.F-enyl/ PCH-3H.F.F

##### Kohlendioxid

Die Trübungskurve dieser Flüssigkristallvorstufe zeigt Abbildung 4-1:

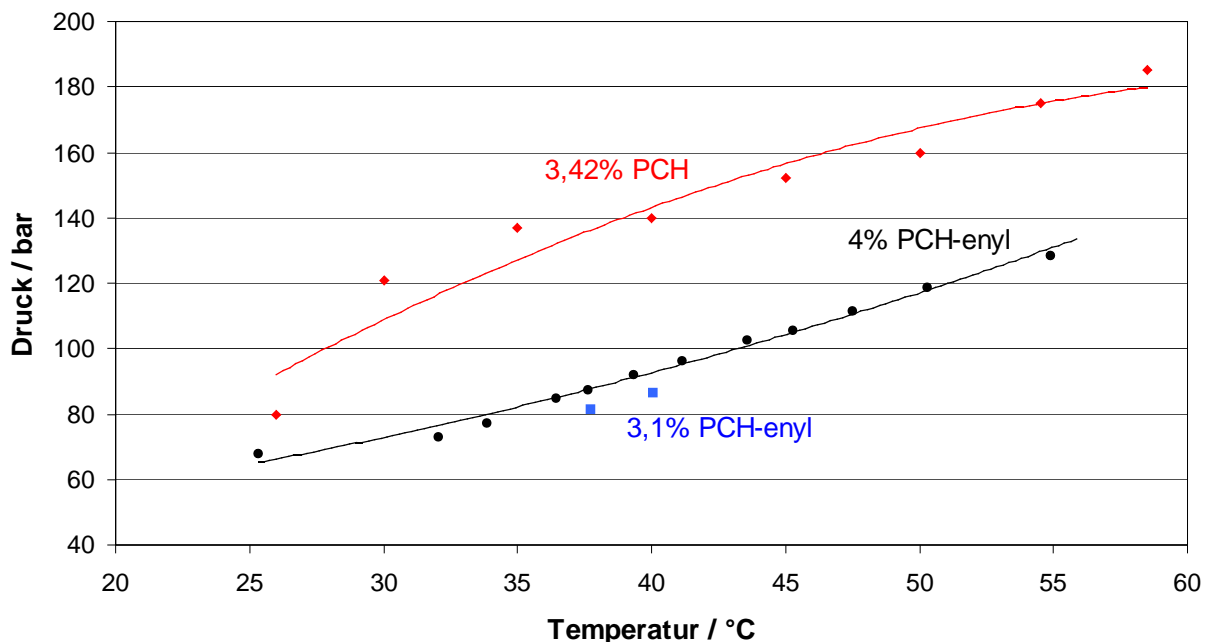


Abbildung 4-1 Trübungskurven von 3,1 bzw. 4 % (g/g) PCH-enyl und 3,4 % PCH in Kohlendioxid, Erläuterungen s. Text.

Bei allen Trübungskurven ist die Druckabhängigkeit der Löslichkeit bei steigender Temperatur aufgezeigt. Oberhalb der Trübungskurven liegt der homogene Bereich, unterhalb der Kurve befindet man sich in einem zweiphasigen System.

Die Löslichkeit ist im untersuchten Bereich nahezu linear von Druck und Temperatur abhängig. Der Trübungsdruck erhöht sich mit steigender Temperatur, was auf die Verminderung der Dichte des überkritischen Kohlendioxids zurückzuführen ist. Bei einem Reaktionsdruck von 100 bar und 40 °C können ca. vier Massenprozent des Enyls gelöst werden. Bei kontinuierlichen Versuchen in der NWA-Anlage sollte die Eduktdosierung über die HPLC-Pumpe diesen Wert daher nicht überschreiten.

Im unterkritischen Bereich (< 30 °C) flacht die Kurve ab, zwischen 25 und 30 °C ist eine geringere Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit festzustellen. In diesem Temperaturbereich ist die Dichte des flüssigen Kohlendioxids weniger vom Druck abhängig als zwischen 30 und 40 °C (s. Abbildung 2-2).

Mit 3,1 % (g/g) Enyl wurden nur zwei Meßpunkte aufgezeichnet, deren Lage aber den gleichen Verlauf wiedergibt wie die Trübungskurve mit 4 % (g/g) Substanz, jedoch erwartungsgemäß bei etwas geringerem Druck.

Auch die Löslichkeit des Produkts sinkt mit steigender Temperatur. Das PCH verhält sich ähnlich wie das Edukt, die Löslichkeit bei Reaktionsbedingungen (40 °C, 100 bar) liegt etwas unterhalb der des Enyls bei schätzungsweise 3 % (g/g). Während der Reaktion könnte daher bei Sättigung des Kohlendioxids mit Edukt eine Phasentrennung eintreten. Diese stört aber nicht, da die Flüssigkeit trotzdem aus dem Reaktor gedrückt und nach der Entspannung vollständig abgeschieden wird. Das Ergebnis korreliert mit den Gesetzmäßigkeiten für Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid (s. Tabelle 2-7). Alkene sind danach gegenüber den korrespondierenden Alkanen besser löslich.

Für Edukt und Produkt gilt: Die Dichtereduzierung, die mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist, wird im untersuchten Temperaturbereich nicht kompensiert durch eine Dampfdruckerhöhung. Da die Reaktion auch bei Raumtemperatur schon sehr schnell läuft, kann also auf eine Heizung des Reaktors verzichtet werden. Betrachtet man nur die Löslichkeit der Substanz, könnte man ebensogut im unterkritischen Bereich arbeiten. Um sicherzustellen, daß sich der eingetragene Wasserstoff vollständig mit dem Kohlendioxid mischt, muß zumindest unter knapp überkritischen Bedingungen gearbeitet werden (s. Kapitel 2.1.4.2, S. 26).

### Fluoroform

Die Löslichkeit des PCH- Enyls in Fluoroform ist zwischen 25 und 60 °C bis zu 250 bar deutlich schlechter als in Kohlendioxid. Es konnte kaum ein Massenprozent in Lösung gebracht werden. Außerdem zeigt sich ein völlig anderer Temperaturverlauf (s. Abbildung 4-2).

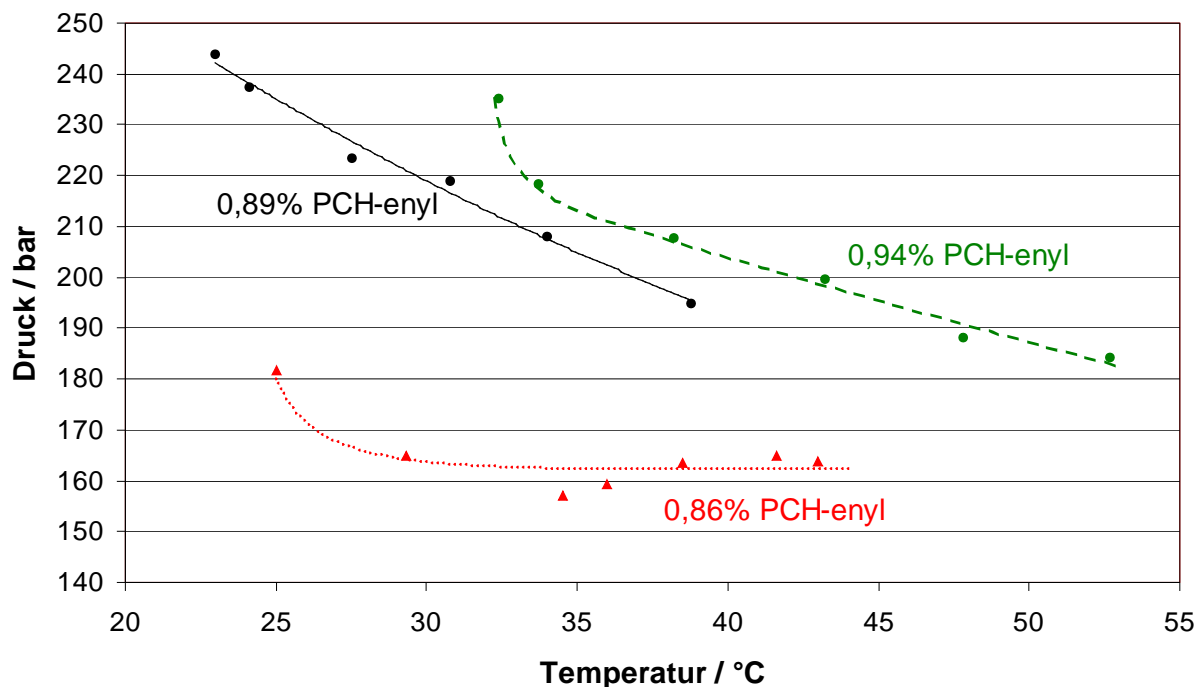


Abbildung 4-2 Trübungskurven von 0,86, 0,89 und 0,94 % (g/g) PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform, Erläuterungen s. Text.

Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Das weist darauf hin, daß der steigende Dampfdruck in diesem Gebiet eine entscheidende Rolle spielt. Bei knapp überkritischen Temperaturen bis 30 °C benötigt man Drücke über 200 bar, um ca. 0,9 % (g/g) des Enyls in Lösung zu bringen. Der Trübungsdruck sinkt schnell auf ca. 160 bis 180 bar ab, hier beginnt die Kurve sich abzuflachen. Die Dichteverringerung mit Erhöhung der Temperatur scheint keinen Einfluß zu haben. Die Dichte ist bei den gemessenen Temperaturen immer hoch genug, um eine homogene Mischung zwischen LC und Fluid zu gewährleisten. Sie liegt im untersuchten Bereich über der von Kohlendioxid (s. Abbildung 2-3).

Beim Produkt PCH hingegen verläuft die Trübungskurve in Fluoroform sehr flach. Im Bereich von 25 bis 35 °C sinkt der Trübungsdruck ebenso wie beim Enyl beobachtet, ab 35 bis 60 °C ist keine Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit mehr festzustellen (s. Abbildung 4-3). Hier scheinen sich Dichtereduzierung und Dampfdruckerhöhung gerade die Waage zu halten.

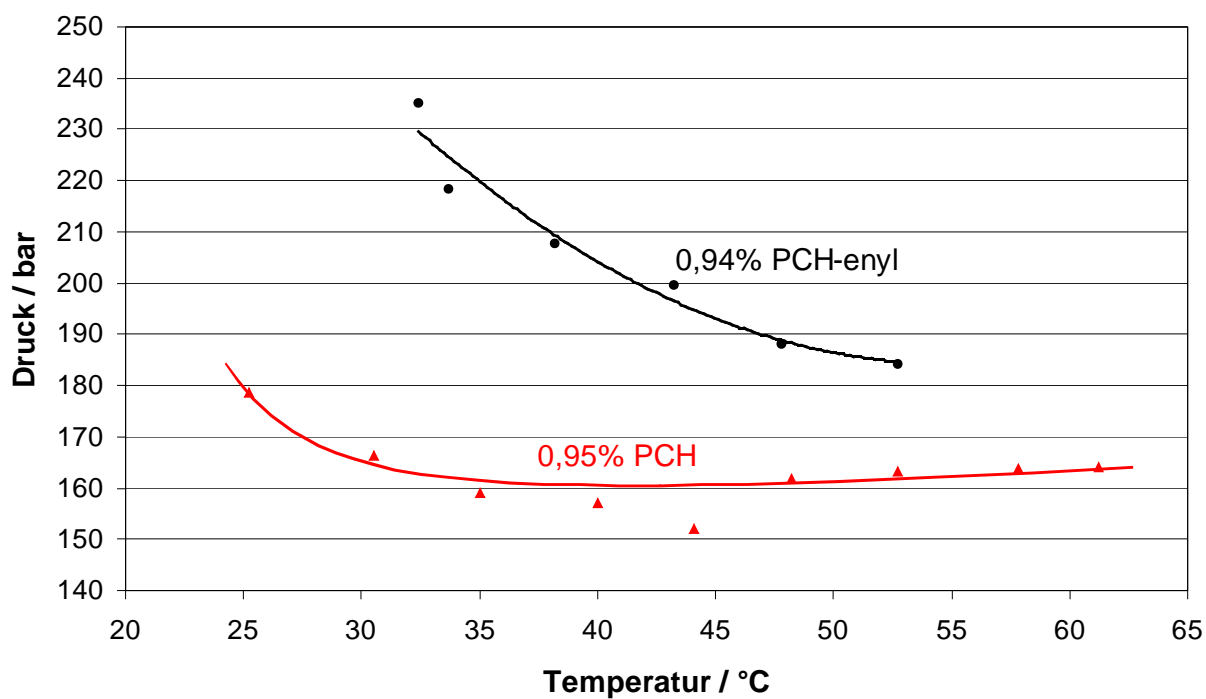


Abbildung 4-3 Trübungskurven: Vergleich der Löslichkeit von PCH-enyl und PCH bei vergleichbarer Konzentration in Fluoroform, Erläuterungen s. Text.

Bei Spreizung der Kurven von 0,86 % Enyl (aus Abbildung 4-2) und 0,95 % PCH (aus Abbildung 4-3) fällt eine Besonderheit auf, die bei den anderen Konzentrationen und den Messungen in Kohlendioxid nicht aufgetreten ist (s. Abbildung 4-4): Die Trübungskurven durchlaufen ein deutliches Minimum, bevor sie ab einer bestimmten Temperatur beinahe druckunabhängig werden. Im Temperaturbereich um dieses Trübungsdruckminimum scheinen die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Substanz besonders günstig zu sein. Dieser Kurvenverlauf ist ein deutlicher Hinweis auf den beschriebenen Turn-over-Effekt (s. Kapitel 2.1.4.2, S. 24).

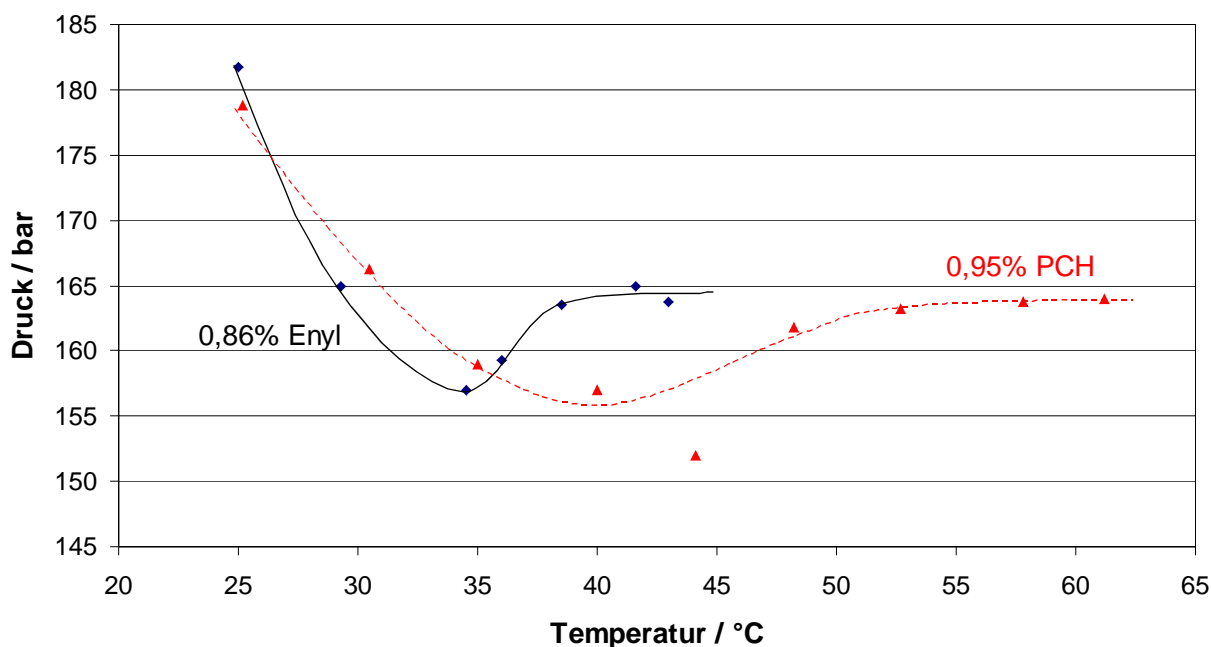


Abbildung 4-4 Minima der Trübungskurven PCH und PCH-enyl, Erläuterungen s. Text.

Der Vergleich der Fluide  $\text{CO}_2$  und Fluoroform in Abbildung 4-5 zeigt einen Trend in Fluoroform umgekehrt zum Verhalten in Kohlendioxid. Der Temperaturverlauf ist gegensätzlich: Mit zunehmender Temperatur wird ein geringerer Druck zum Lösen benötigt. Außerdem löst sich das Produkt ohne Doppelbindung besser als die ungesättigte Vorstufe. Aber die Löslichkeit der Modells substanz liegt in Fluoroform deutlich unter der in Kohlendioxid bei gleichem Druck und gleicher Temperatur (4 % im Gegensatz zu weniger als 1 % (g/g)). Das ist überraschend, weil die höhere Polarität (größere relative Dielektrizitätskonstante) des fluorierten Lösungsmittels ein anderes Ergebnis erwarten ließ (s. Abbildung 2-4). Nicht zuletzt die Vorversuche in Chloroform deuteten das an. Außerdem besitzt Fluoroform unter den gleichen Bedingungen eine etwas höhere Dichte als Kohlendioxid (s. Abbildung 2-3), was die Löslichkeit zusätzlich positiv beeinflussen sollte.

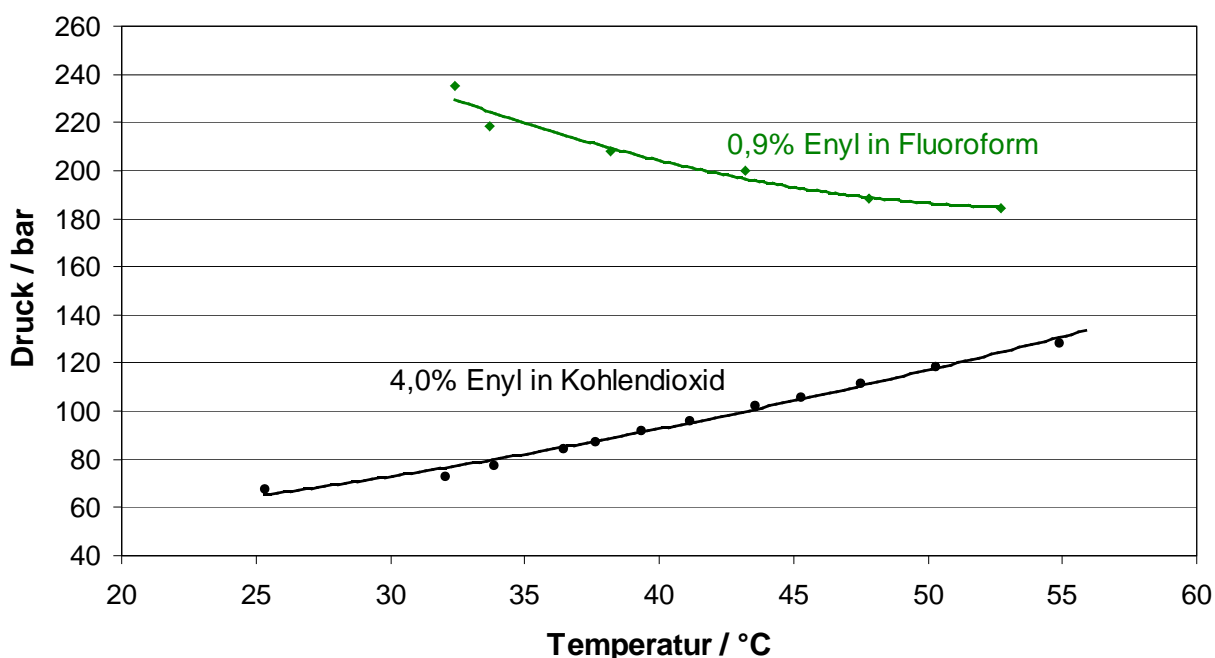


Abbildung 4-5 Vergleich der Trübungskurven von PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform (0,9 % (g/g)) und Kohlendioxid (4,0 % (g/g)).

Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Angabe der Massenprozent das Bild etwas verzerrt, da die Molekularmasse von Fluoroform mit  $70 \text{ g mol}^{-1}$  1,6 mal größer ist als die von Kohlendioxid ( $M = 44 \text{ g mol}^{-1}$ ), aber davon ausgegangen werden kann, daß ein Molekül jeweils die gleiche Lösungskraft hat.



Drückt man die Konzentration des LC-enyls in Molprozent aus, liegt die Löslichkeit in Fluoroform jedoch noch immer deutlich unter der in Kohlendioxid. Die Werte für die Löslichkeitsgrenzen bei 100 bar (in CO<sub>2</sub>) und 160 bar (in CHF<sub>3</sub>) bei 40 °C sind als Massenprozent und Molprozent in Tabelle 4-4 verglichen:

Tabelle 4-4      *Löslichkeiten PCH-3H.F.F-enyl bei 40 °C.*

| <b>Löslichkeitsgrenzen</b><br><b>Fluid</b> | <b>% (g/g) Enyl</b> | <b>% (mol/mol) Enyl</b> |
|--|---------------------|-------------------------|
| Kohlendioxid (100 bar)                     | 4,0                 | 0,74                    |
| Fluoroform (160 bar)                       | 0,86                | 0,26                    |

### Propan

Propan ist für die flüssige Flüssigkristallvorstufe ein hervorragendes Lösungsmittel. 25 % (g/g) lösen sich schlagartig in flüssigem oder überkritischem Propan im Bereich von 25 bis 120 °C und 8 bis 200 bar. Daher kann davon ausgegangen werden, daß PCH-3H.F.F-enyl bei Temperaturen ab 25 °C unbegrenzt mit Propan mischbar ist.

#### 4.1.2.2 CCP-3O2FF-enyl in Kohlendioxid

Die Substanz löst sich deutlich schlechter als die Flüssigkeit PCH-3H.F.F-enyl (Abbildung 4-6). Das liegt an der höheren Molmasse und Polarität. Die Temperaturabhängigkeit des Trübungsdrucks ist bei diesem Feststoff weniger ausgeprägt als bei dem flüssigen Enyl.

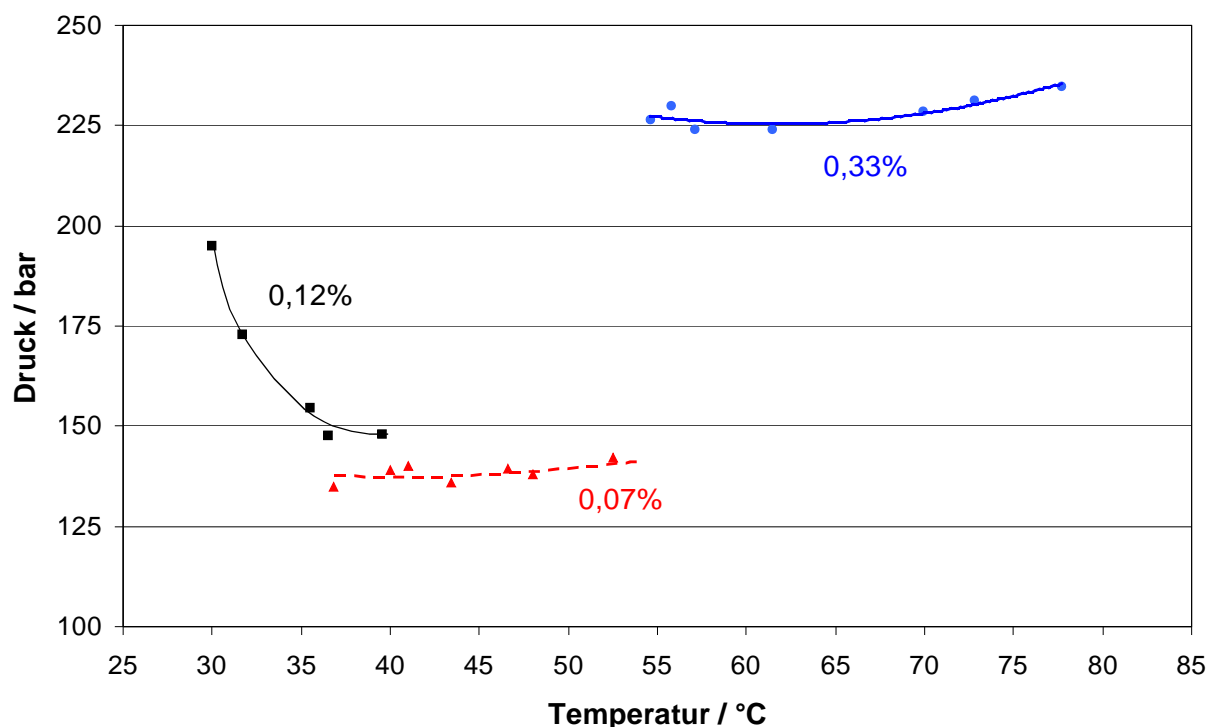


Abbildung 4-6 Trübungskurven von CCPO-enyl in Kohlendioxid bei verschiedenen Konzentrationen.

Unterhalb einer bestimmten Temperatur, die von der eingesetzten Menge an CCPO-enyl abhängt, lässt sich die Substanz bis 250 bar auch nach tagelangem Rühren nicht lösen. Dann fällt der Trübungsdruck mit Erhöhung der Temperatur sehr steil ab, bevor er langsam wieder ansteigt. Dieses Verhalten ist allen Konzentrationen gemein. Der starke Anstieg liegt an der Vorgehensweise bei den Messungen durch Aufnahme der Trübungspunkte bei Temperaturerhöhung. Das Lösungsverhalten vieler Feststoffe zeigt eine Temperaturhysterese: Die Substanz lässt sich erst bei höheren Temperaturen lösen, bleibt dann aber auch beim Abkühlen einige Zeit gelöst. Bei sehr langsamem Abkühlen ließe sich der Trend der Trübungskurve möglicherweise um einige Grade fortsetzen.

Entscheidend für Reaktionen der Flüssigkristalle ist allerdings ihr Lösungsverhalten bei einer bestimmten Temperatur. Daher wurde nur bei einigen Versuchen von der eigentlichen Vorgehensweise des Aufheizens abgesehen, um das Verhalten homogener Mischungen bei kurzen Temperatureinbrüchen zu untersuchen.

Ab 37 °C liegt das Enyl nicht mehr als Feststoff vor, sondern in Tröpfchenform, obwohl sein eigentlicher Schmelzpunkt bei 79 °C liegt (s. S. 37). Die Schmelzpunkt-erniedrigung wird dadurch erreicht, daß sich CO<sub>2</sub> in großen Mengen im LC löst, es so verunreinigt und eine flüssige Schmelze entsteht aus mit CO<sub>2</sub> gesättigten LC-Tropfen (s. Kapitel 2.1.4.2). Dieser Effekt der Schmelzpunktniedrigung ist auch aus dem Alltag bekannt (Streusalz auf Eis).

Der langsame Anstieg des Trübungsdrucks bei höheren Temperaturen läßt sich ebenfalls erklären. Die Substanz ist in diesem Bereich schon flüssig, hat aber nur einen geringen Dampfdruck: Eine Dichterduzierung des Lösungsmittels muß wieder mit Druckerhöhung ausgeglichen werden.

Die Kurven der Konzentrationen 0,07 und 0,12 Massenprozent setzen sich praktisch gegenseitig fort. Die Lage der Trübungskurve gibt an, daß man bei knapp überkritischen Temperaturen von 35-40 °C bei einem Druck von mindestens 150 bar arbeiten muß, um eine Löslichkeit von ca. einem Massenpromille zu erreichen. Kleine Konzentrationsänderungen haben in diesem Bereich wenig Einfluß.

Die Trübungskurve der 0,33 % (g/g) ließ sich bei tieferen Temperaturen als 55 °C nicht fortsetzen, da bei weiterer Temperaturerniedrigung über Stunden keine homogene Lösung mehr erhalten wurde.

Mit Fluoroform als Lösungsmittel wurden Lösungsversuche mit einer CCPO-enyl Konzentration von einem Massenprozent durchgeführt. Dieses konnte zwischen 25 und 92 °C bis zu 250 bar aber nicht in Lösung gebracht werden.

### Einsatz von Modifiern

Der Einfluß von Modifiern auf die Löslichkeit der polaren Flüssigkristallvorstufe CCP-3O2FF-enyl in Kohlendioxid wurde ebenfalls untersucht. Die Modifier wurden wegen verschiedener Aspekte ausgewählt:

Unter Normalbedingungen ist die Substanz schlecht in Methanol löslich (nur zu ca. 1 % (g/g)), daher ist der Alkohol ein Modifier, der sich am Ende relativ gut vom Produkt abtrennen ließe (z. B. durch Trocknung oder Destillation, Siedepunkt (MeOH) = 68 °C). Die Kurven bei Zugabe von knapp 4 % (g/g) Methanol, bezogen auf Kohlendioxid, zeigt Abbildung 4-7 mit zwei verschiedenen Flüssigkristallkonzentrationen.

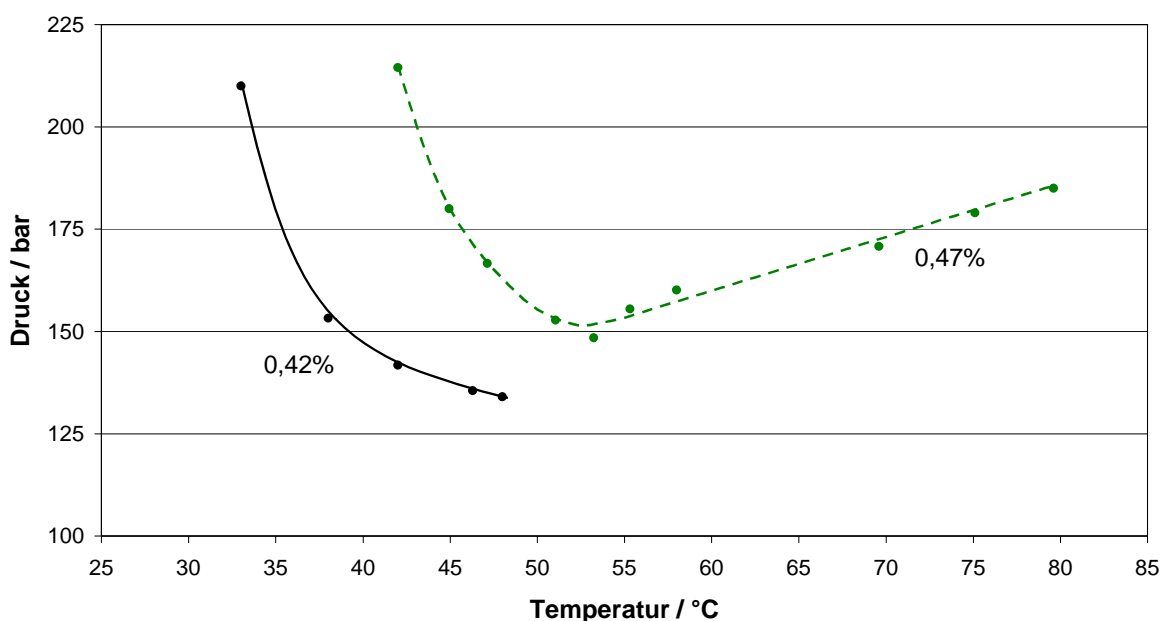


Abbildung 4-7 Trübungskurven von 0,42 bzw. 0,47 % (g/g) CCPO-enyl mit 4 % (g/g) Methanol in Kohlendioxid.

Der Alkohol mußte für den Einsatz in der Sichtzelle über Magnesium getrocknet werden, damit Spuren von Wasser nicht am Fenster der Zelle kondensieren und die Sicht behindern.

Auch mit Methanol zeigt sich ein ähnlicher Temperaturverlauf wie ohne Modifier: der Trübungsdruck sinkt erst ab, um dann bei weiterer Temperaturerhöhung wieder anzusteigen. Hierfür scheint wiederum der Turn-over-Effekt verantwortlich zu sein. Der Druckanstieg der Trübungspunkte ab einer Temperatur von 55 °C ist jedoch ungewöhnlich steil im Vergleich zu den Ergebnissen der Untersuchungen ohne Zusatz.

Mit Erhöhung des Methanolanteils auf 7,4 % (g/g) ließ sich die Löslichkeit nicht signifikant steigern (s. Tabelle 4-5).

Da das LC sehr gut in Chloroform löslich ist ( $> 20$  % (g/g)), wurde versucht, dieses Solvent als Modifier in geringen Prozentzusätzen einzusetzen (Abbildung 4-8).

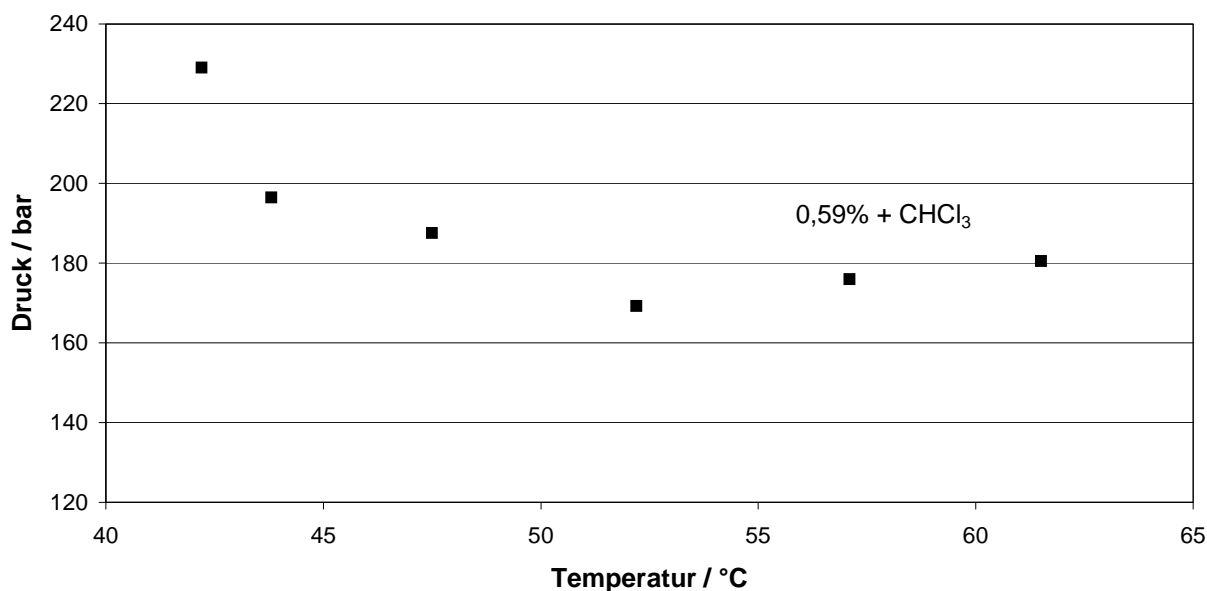


Abbildung 4-8 Trübungskurve von 0,59 % CCPO-enyl mit 6 % Chloroform in Kohlendioxid.

Tatsächlich läßt sich mit 6 % (g/g) Chloroform, bezogen auf die eingesetzte Kohlendioxidmenge, die Löslichkeit von CCPO-enyl in  $scCO_2$  verdoppeln. Bei einem geringeren Anteil an Chloroform läßt sich das Enyl allerdings bis 250 bar nicht auflösen (s. Tabelle 4-5). Der Verlauf der Kurve erinnert wieder stark an die Messungen ohne Zusätze, der Anstieg des Trübungsdrucks ab 55 °C ist weit weniger steil als beim Modifier Methanol. Die Löslichkeit von CCPO-enyl wird durch Chloroform stärker erhöht: Unter den gleichen Bedingungen lassen sich 20 % mehr Enyl in Lösung bringen als mit Methanol (s. Tabelle 4-5). Allerdings ist es nicht sinnvoll, Chloroform einzusetzen, denn Chloroform alleine löst das LC viel besser als Gemische mit Kohlendioxid. Beim Einfüllen in die Sichtzelle war die Mischung von Enyl und Chloroform eine klare Lösung, bis Kohlendioxid dazu gefüllt wurde. Sofort fielen weiße Flocken der Substanz aus.

Es bringt also keine Vorteile, das CCPO-enyl in überkritischem Kohlendioxid zu hydrieren und mit Chloroform die Löslichkeit zu erhöhen, wenn es anschließend doch mit Lösungsmittel verunreinigt ist, das sich schlecht entfernen läßt. Methanol wäre da noch das kleinere Übel. Es werden geringere Mengen davon benötigt, in denen sich das CCPO-enyl ohne Kohlendioxid nicht lösen würde. Die minimal benötigten Zusätze an Modifier sowie die Trübungsdrücke bei jeweils 45 °C sind in Tabelle 4-5 zusammengefaßt:

*Tabelle 4-5      Löslichkeitsgrenzen mit Modifiern.*

| <b>Modifier</b>   | <b>% Modifier (g/g)<br/>bez. auf CO<sub>2</sub></b> | <b>% (g/g) Enyl<br/>in CO<sub>2</sub></b> | <b>Modifier:Enyl<br/>(mol:mol)</b> | <b>Trübungsdruck<br/>/ bar</b> |
|-------------------|---|---|------------------------------------|--------------------------------|
| MeOH              | 7,4   | 0,67                                      | 95                                 | unlöslich bis 250 bar          |
| MeOH              | 3,8   | 0,42                                      | 78                                 | 135                            |
| MeOH              | 3,6   | 0,47                                      | 79                                 | 180                            |
| CHCl <sub>3</sub> | 6,1   | 0,78                                      | 67                                 | unlöslich bis 250 bar          |
| CHCl <sub>3</sub> | 5,6   | 0,59                                      | 81                                 | 196                            |

Zum Vergleich sind die Kurven mit Methanol, Chloroform bzw. ohne Zusatz in Abbildung 4-9 vereinigt:

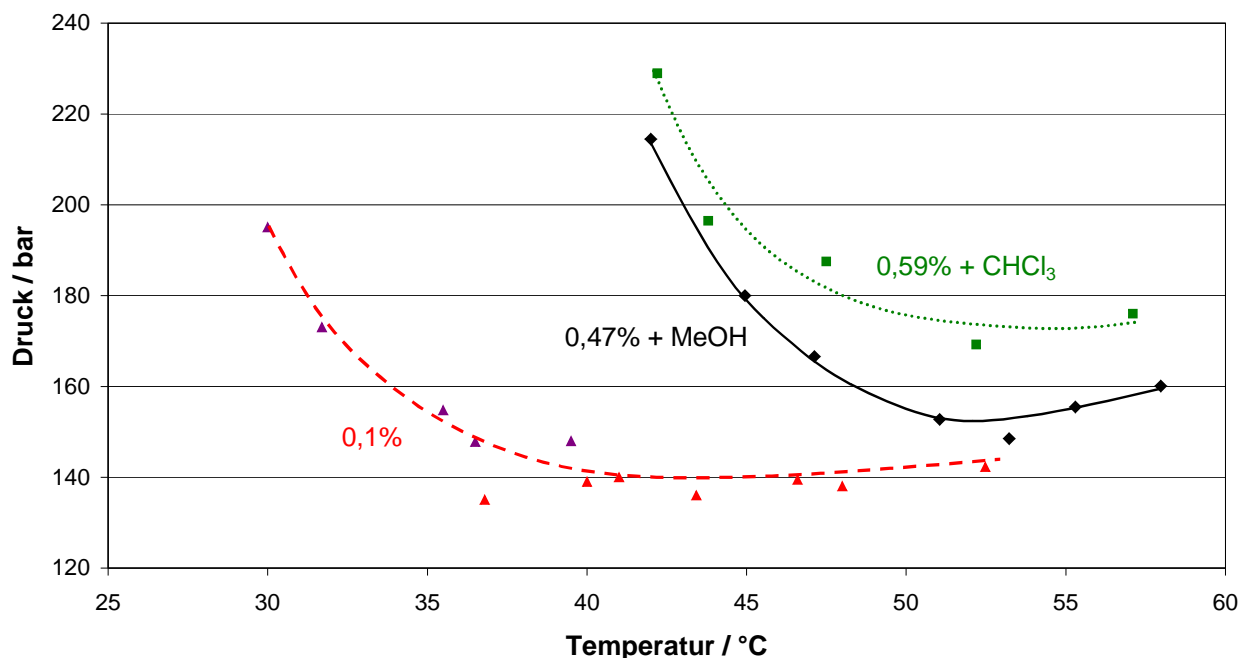


Abbildung 4-9 Vergleich der Trübungskurven in Kohlendioxid (0,47 % CCPO-enyl mit 4 % Methanol bzw. 0,59 % CCPO-enyl mit 6 % Chloroform und CCPO-enyl ohne Modifier (0,1 %)), jeweils in g/g, bezogen auf Kohlendioxid.

Die Konzentration an gelöstem Enyl in Kohlendioxid ließe sich mit Modifiern also tatsächlich um das Vierfache steigern, Modifier bereiten aber Schwierigkeiten bei der Abtrennung und heben damit die Vorteile der lösungsmittelfreien Reaktionsführung auf. Daher sollte möglichst auf sie verzichtet werden.

Ebenso getestet wurden Mischungen von Fluoroform und Kohlendioxid. Aber bis zu einem Massenprozent an CCPO-enyl wurde keine Homogenität erreicht. Gedacht war, daß Fluoroform ebenso wie Chloroform als Modifier wirken würde, aber da sich die Verbindung nur sehr schlecht in reinem Fluoroform löst, war nicht mehr zu erwarten, daß eine Fluoroform/Kohlendioxidlösung das Flüssigkristallenyl auflöst.

## Propan

Die feste Flüssigkristallvorstufe ist ebenso wie die flüssige um Größenordnungen besser in Propan löslich als in Kohlendioxid. Zwei Massenprozent lösen sich zwischen 25 und 110 °C und 8 bis 200 bar vollständig und rasch auf. Propan ist für Umsetzungen mit Flüssigkristallen also eine vielversprechende Alternative zu Kohlendioxid.

### 4.1.2.3 CCP-3O2FF in Kohlendioxid

Das feste Produkt CCPO zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Flüssigkeit PCH (s. Abbildung 4-10). Der Trübungsdruck steigt linear mit der Temperatur an; die Dichtverringerung ist in diesem Temperaturbereich für die Trübung verantwortlich.

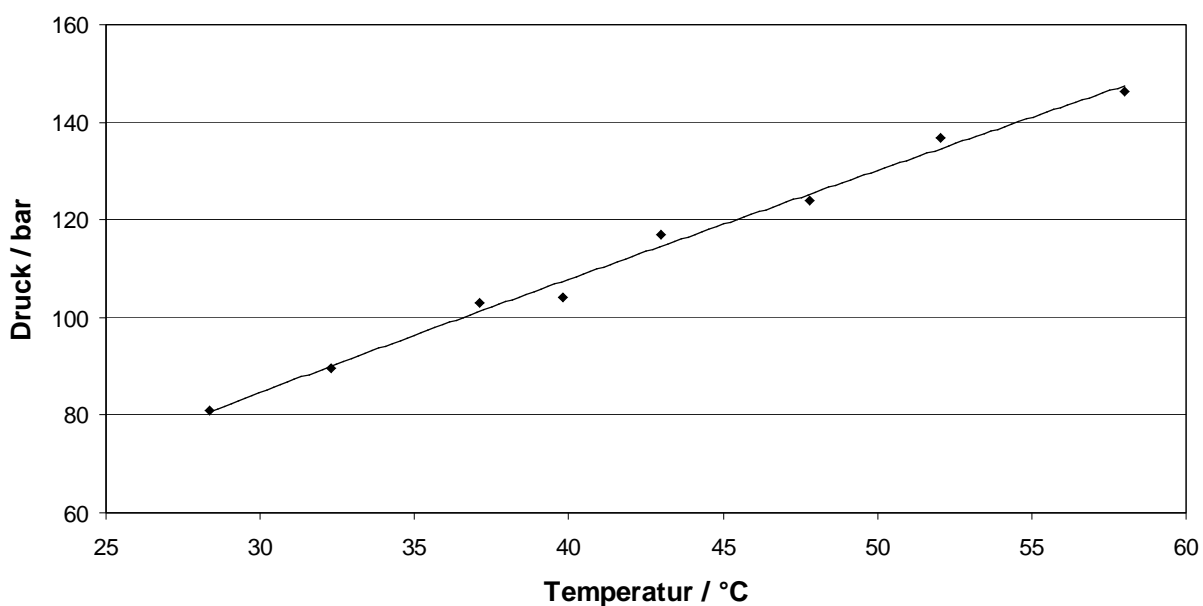


Abbildung 4-10 Trübungskurve von 0,16 % (g/g) CCP-3O2FF in Kohlendioxid.



#### 4.1.2.4 CCP-3O2FF mit Wasserstoff

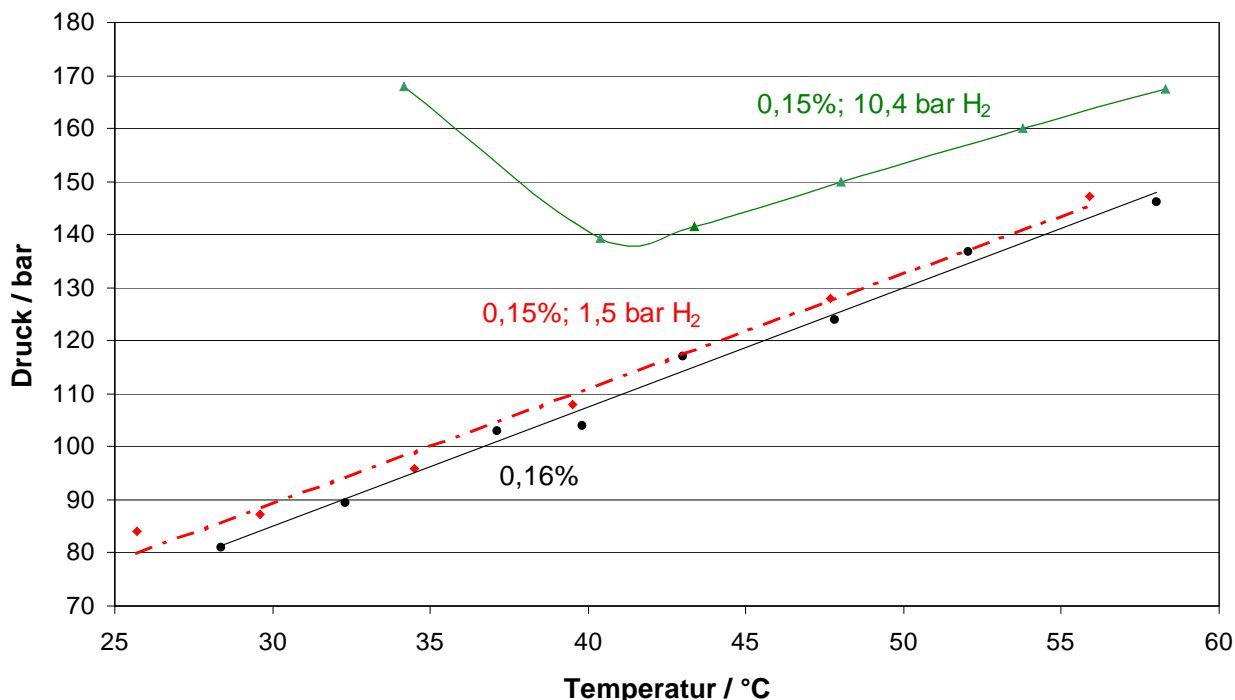


Abbildung 4-11 Trübungskurven von CCP-3O3FF unter dem Einfluß verschiedener Wasserstoffanteile (10,4 bzw. 1,5 bar) und ohne Wasserstoff (schwarze Kurve).

Die Zugabe von Wasserstoff hat ab einer bestimmten Konzentration einen erheblichen Einfluß auf die Lösungskurven: 0,16 % (g/g) sind in überkritischem Kohlendioxid allein bei 40 °C und 105 bar gelöst. Bei Zugabe von 11 bar Wasserstoff ist das ternäre Gemisch bis zu einem Druck von 250 bar nicht homogen. Mit 10,4 bar Wasserstoff zeichnet sich ein Temperaturverlauf wie bei CCPO-enyl ab, jedoch bei deutlich höherem Druck und geringerer Konzentration des Stoffs. Mit nur 1,5 bar Wasserstoff in CO<sub>2</sub> verhält sich CCPO wie in reinem Kohlendioxid. Diese Menge an Wasserstoff reicht noch aus, um das Enyl vollständig umzusetzen (s. Tabelle 4-6). Aus Gründen der Löslichkeit sollte man also möglichst auf zu großen Wasserstoffüberschuß verzichten. Das gilt ebenso aus ökonomischen und sicherheitsrelevanten Gesichtspunkten. Die NWA-Anlage arbeitet so effektiv, daß keine großen Überschüsse nötig sind.

Bei diesen Versuchen ist wieder eine Schmelzpunkterniedrigung festzustellen. Ab 35 °C bilden sich im zweiphasigen Bereich Tröpfchen des Flüssigkristalls aus.

Tabelle 4-6      Löslichkeiten in Gegenwart von Wasserstoff bei 40 °C.

| <b>Wasserstoffdruck<br/>/ bar</b> | <b>% (g/g) Enyl</b> | <b>Molverhältnis<br/>H<sub>2</sub>/Enyl</b> | <b>Trübungsdruck / bar</b> |
|-----------------------------------|---------------------|---|----------------------------|
| 0                                 | 0,16                | -   | 105                        |
| 1,5                               | 0,15                | 9,8   | 108                        |
| 10,4                              | 0,15                | 70,8  | 139                        |
| 15                                | 0,15                | 102,5                                       | unlöslich bis 250 bar      |
| 10,3                              | 0,22                | 69,9  | unlöslich bis 250 bar      |

Es kann also davon ausgegangen werden, daß aufgrund der geringen Löslichkeit des Flüssigkristalls stöchiometrische Mengen an Wasserstoff oder auch zweifacher Überschuß (wie in der NWA-Anlage realisiert) keinerlei meßbaren Einfluß auf das Mischungsverhalten haben.

#### 4.1.2.5 Vergleich Enyl/Produkt

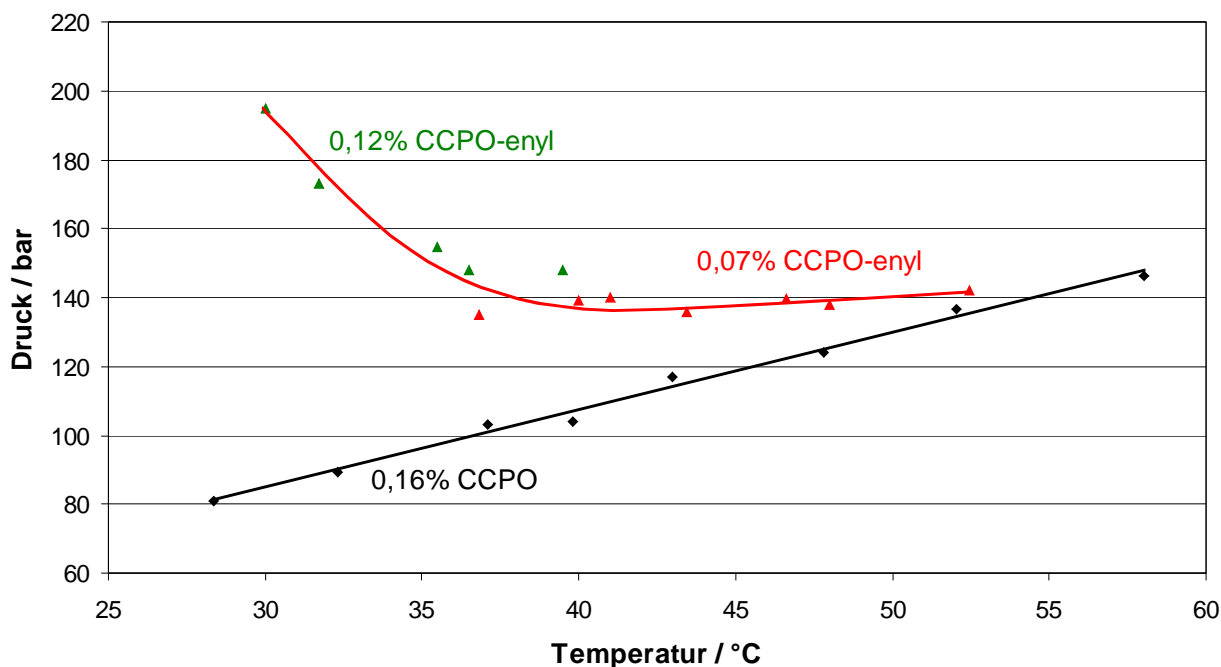


Abbildung 4-12 Trübungskurven von 0,16 % (g/g) CCPO im Vergleich zu CCPO-enyl (Kurven für 0,12 und 0,07 % CCPO-enyl vereint).

In Abbildung 4-12 sind die Trübungskurven von CCPO-enyl und CCPO zusammengestellt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurden die beiden Kurven des CCPO-enyls mit vergleichbarer Zusammensetzung zu einer zusammengefaßt: Hier löst sich, anders als beim PCH, das Produkt etwas besser als das Edukt. Durch die fehlende Doppelbindung wird möglicherweise die Polarität der Substanz verringert, die bei diesem sauerstoffhaltigen Molekül eine größere Rolle spielt als beim PCH. Der Einfluß von Sauerstoff ist stärker als der der Doppelbindung.

## 4.1.2.6 Vergleich der Löslichkeiten der LC-Vorstufen in Kohlendioxid

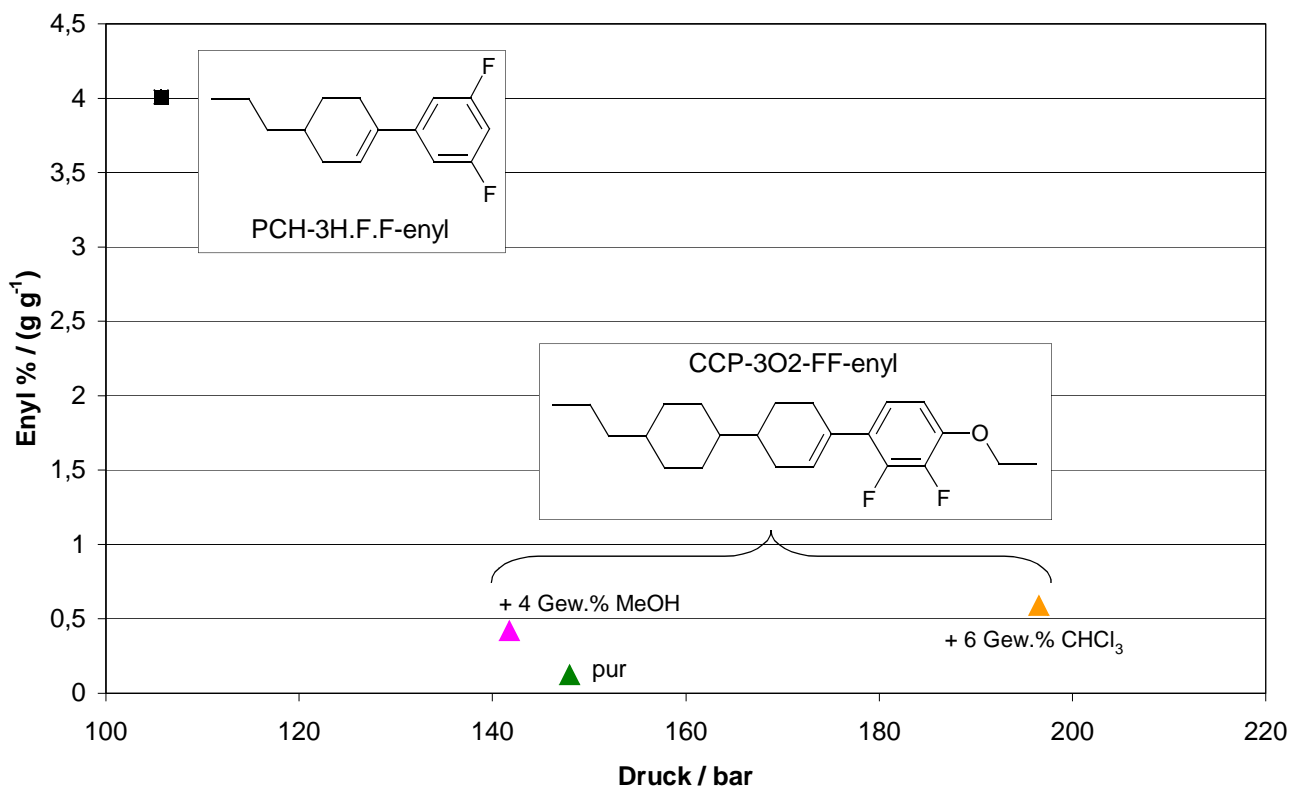


Abbildung 4-13 Vergleich der Trübungspunkte der untersuchten Flüssigkristallvorstufen, im Falle des CCPO-enyls mit und ohne Modifizier bei jeweils 40 °C. Hier sind die maximal löslichen Massenprozent des jeweiligen Enyls gegen den Trübungsdruck aufgetragen.

Die Ergebnisse der Sichtzellenmessungen der Enyle mit Kohlendioxid sind in Abbildung 4-13 vereinigt. Alle Trübungsdrücke wurden bei 40 °C gemessen. Beide Substanzen lösen sich in überkritischem Kohlendioxid erheblich schlechter als in konventionellen Lösungsmitteln (s. Tabelle 4-1, Tabelle 4-3). Die flüssige LC-Vorstufe PCH-3H.F.F-enyl ist mit 4 % (g/g) noch am besten löslich. Mit Modifizieren läßt sich die Löslichkeit des festen CCPO-enyls zwar erhöhen bzw. der Trübungsdruck senken, deren Anwendung ist trotzdem nicht von Vorteil.

#### 4.1.2.7 Jojobaöl/hydriertes Jojobaöl

Das Öl sollte in der NWA-Anlage kontinuierlich hydriert und versprüht werden, deshalb wurden Edukt und Produkt in der Sichtzelle zwischen 20 und 85 °C bis 250 bar untersucht. Zwei Massenprozent des gelben flüssigen Jojobaöls konnten in überkritischem Kohlendioxid nicht in Lösung gebracht werden. Es war lediglich eine leichte Gelbfärbung des überstehenden Fluids erkennbar. Das Öl ist jedoch auch in konventionellen Lösungsmitteln kaum löslich, mit Ausnahme von Isohexan, in welchem es sich zumindest bei erhöhten Temperaturen (ab 60 °C) bis zu 10 % (g/g) löst. Deshalb wurde das Öl bei normalen AK-Hydrierungen in diesem Lösungsmittel umgesetzt.

Das hydrierte Wachs ist unterhalb seiner Schmelztemperatur von ca. 80 °C in keinem konventionellen Lösungsmittel löslich, sondern muß bei AK-Ansätzen über eine beheizte Nutsche vom Katalysator abgetrennt werden, danach wird das Isohexan destillativ entfernt.

Aus einem Autoklavenansatz gewonnenes Wachs wurde in der Sichtzelle untersucht. Es ist auch in Kohlendioxid komplett unlöslich, allerdings war eine Schmelzpunktniedrigung von 80 auf 59 °C zu beobachten. Da die Substanz kein Reinstoff, sondern ein Gemisch ist, besitzt sie keinen scharfen Schmelzpunkt; ab 59 °C war sie aber komplett verflüssigt. Diese Schmelztemperatur war unabhängig von der eingesetzten Konzentration an Jojobawachs (im Bereich von 0,8 bis 3,5 % (g/g)). Die einzelnen Messungen sind in Tabelle 4-7 aufgeführt. Dieses Ergebnis bedeutet für die Versprühung des Öls in der NWA-Anlage: Die Temperatur der elektrischen Düsenheizung muß auf nur ca. 70 °C eingestellt werden, um das Produkt flüssig auszutragen (entgegen 90 °C bei AK-Ansätzen). Dadurch läßt sich Heizenergie einsparen.

*Tabelle 4-7 Schmelzpunktniedrigung von Jojobawachs in sc-Kohlendioxid.*

| % Wachs in CO <sub>2</sub> / g g <sup>-1</sup> | Schmelzpunkt / °C | Bemerkung             |
|--|-------------------|-----------------------|
| 3,54   | 59                | unlöslich bis 250 bar |
| 2,23   | 58                | unlöslich bis 250 bar |
| 0,81   | 59                | unlöslich bis 250 bar |

#### 4.1.2.8 Fehlerdiskussion

Die Auflösung einer Substanz geht um so schneller, je größer die Differenz zwischen dem Trübungs- und dem Realdruck ist. Liegt der Trübungsdruck nahe dem Maximaldruck der Zelle, dauert die Gleichgewichtseinstellung der Mischung oft mehrere Stunden, so daß pro Tag nur ein Meßpunkt aufgenommen werden konnte und dem Enyl über Nacht Zeit zur Lösung gegeben wurde.

Geringe Spuren an Verunreinigungen können die Messungen stark beeinflussen, sobald das Sichtfenster oder der polierte Kolben am anderen Ende der Sichtzelle beschlagen sind, so daß der Versuch abgebrochen und die Zelle gereinigt werden mußte.

An den hohen Druckunterschieden bei fast gleicher Zusammensetzung der Mischung, besonders bei den Lösungen von PCH-enyl in Fluoroform (Abbildung 4-2) erkennt man den relativ großen Meßfehler in der Anordnung. Allerdings bleibt das Temperaturverhalten jeweils gleich, und eine Meßreihe kann mit hoher Genauigkeit an zwei Tagen hintereinander aufgenommen werden. Ein Fehler entsteht hauptsächlich durch die Einwaage an Substanz und Kohlendioxid bzw. Fluoroform oder Propan und durch die nur visuelle Kontrolle der Trübungspunkte. Dem System muß bei jedem Druck Zeit gegeben werden, das Phasengleichgewicht zu erreichen, denn das Ausfällen geschieht oft nicht schlagartig, sondern um Minuten zeitverzögert. Besonders auffällig war diese Verzögerung bei Messungen mit Feststoffen.

Bei zu schneller Druckreduktion über die Spindelpresse kann es zu kurzzeitiger lokaler Unterkühlung der Probe kommen, wodurch der Fällungsdruck beeinflußt wird, daher ist es besonders wichtig, den Druck langsam und in möglichst kleinen Skalenteilen abzusenken.

Der Meßfehler ist bei den Versuchen mit Feststoffen größer als bei den Flüssigkeiten. Das liegt daran, daß die Phasendiagramme immer komplizierter werden, je weniger ähnlich sich die zu mischenden Substanzen sind. Ebenso sind die Abweichungen bei den Messungen mit Modifier (ternäre Systeme) deutlich größer. Das liegt an der Komplexität des Phasenverhaltens von Mehrkomponentensystemen. Die Trübungspunkte sind nicht mehr so scharf und schlechter zu bestimmen.

Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Trübungsdrücke bereitete die große Temperatur-Hysterese, die Ursache für den steilen Anstieg des Trübungsdrucks bei niedrigen Temperaturen: Das LC löste sich erst bei höheren Temperaturen auf, die einphasige Lösung konnte aber weiter abgekühlt werden, ohne daß Substanz ausfiel. Diese Hysterese

ist auch bei normalen Lösungen zu beobachten. (Kurze Druckschwankungen bei Reaktionen im kontinuierlichen System sollten also kein Problem darstellen, da die Substanzen nicht sofort ausfallen.)

Es wurde versucht, das Problem zu umgehen, indem erst die Trübungspunkte bei höherer Temperatur aufgenommen wurden und der Thermostat dann abgekühlt wurde. War allerdings die Substanz einmal ausgefallen, dauerte es sehr lange, sie unter moderaten Bedingungen wieder in Lösung zu bringen.

Zur Bestimmung der exakten Phasengrenzlinien der binären und ternären Gemische wären Modifikationen an der Sichtzelle nötig (exaktere Waage, Temperierbad), um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen. Aber der Trend ist bei allen Messungen reproduzierbar und das Lösungsverhalten zu erklären.

Mit den erhaltenen Daten war es möglich, die Stoffströme in der NWA-Anlage so einzustellen, daß im Reaktor eine homogene Mischung gewährleistet war bzw. bei den Versprühungsversuchen der Produktaustrag abgeschätzt werden konnte. Bei kontinuierlichen Reaktionen muß allerdings davon ausgegangen werden, daß der Gleichgewichtszustand aufgrund der kurzen Verweilzeiten nicht erreicht wird und die tatsächliche Konzentration an Flüssigkristall im Kohlendioxidstrom etwas geringer sein wird.

## 4.2 Berechnung des Isomerengleichgewichts

Um neben den vorhandenen empirischen Daten (s. Kapitel 4.3) einen Anhaltspunkt zu erlangen, welche *trans*-Ausbeuten sich bei der Hydrierung des PCH-3H.F.F-enyls theoretisch erhalten lassen, wurde das thermodynamische Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomer mit Hilfe des Computerprogramms Spartan (Version 5.1.3) in der LC-Forschung bestimmt. Die Kraftfeldenergien wurden mit der Merck Molecular Force Field-Methode gerechnet (s. Tabelle 4-9). Abbildung 4-14 zeigt den Unterschied im räumlichen Aufbau der beiden Isomere. Die beiden Diastereomere sind aus verschiedenen Blickwinkeln abgebildet, um die strukturellen Differenzen zu verdeutlichen.

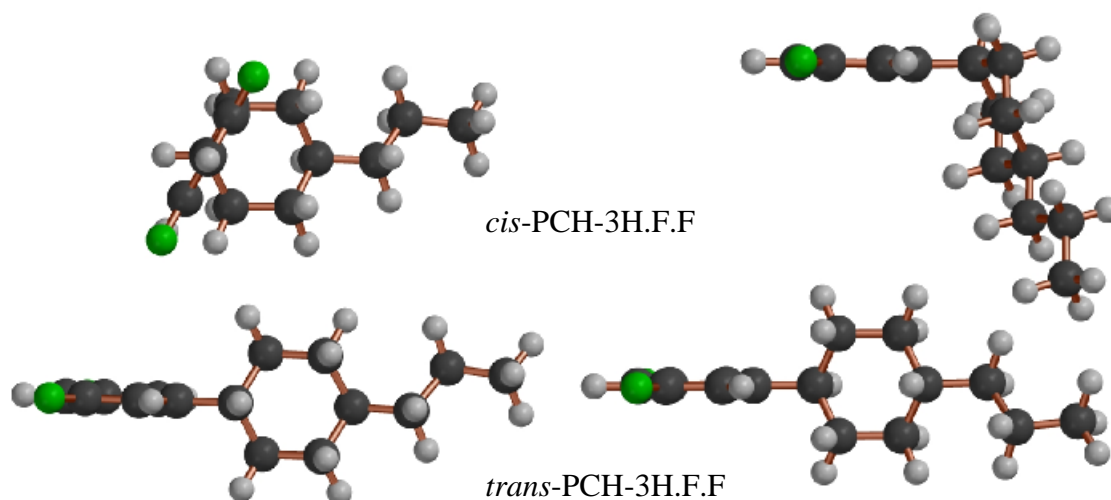


Abbildung 4-14 *cis*- und *trans*-PCH-3H.F.F.

Die Werte aus der Geometrieoptimierung mit der Kraftfeldmethode sind in Tabelle 4-8 aufgeführt.

Tabelle 4-8 Dimensionen der Modellsubstanz.

| Molekül                  | größte Länge / Å | größte Breite / Å | Mittlere Breite / Å |
|--------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| PCH-3H.F.F-enyl          | 15,2             | 7,8               | 5,5                 |
| <i>trans</i> -PCH-3H.F.F | 15,1             | 8,1               | 5,6                 |
| <i>cis</i> -PCH-3H.F.F   | 14,0             | 8,8               | 6,3                 |



Die Ergebnisse der Energieberechnungen zeigt Tabelle 4-9.

Tabelle 4-9 Errechnete Kraftfeldenergien der beiden Isomere.

| Molekül                  | Kraftfeldenergie $E$ / kJ mol <sup>-1</sup> |
|--------------------------|---|
| <i>trans</i> -PCH-3H.F.F | 68,2  |
| <i>cis</i> -PCH-3H.F.F   | 78,1  |

Der Betrag der Kraftfeldenergie des *trans*-PCH-3H.F.F ist kleiner; dieses Molekül ist stabiler. Ansonsten hat die errechnete Kraftfeldenergie an sich keine physikalische Bedeutung. Man sollte die erhaltenen Energien keinesfalls als Absolutwerte verstehen, sondern kann immer nur die Differenz zwei Ergebnisse derselben Rechenmethode miteinander vergleichen.

Aus der Differenz der Energiewerte

$$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$$

Gleichung 4-1 Differenz der Kraftfeldenergien der Isomere.

läßt sich über Gleichung 4-2 das Verteilungsgleichgewicht zwischen *cis* und *trans* berechnen (s. auch Gleichung 2-12):

$$K_{c/t} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Gleichung 4-2 Gleichgewichtskonstante.

Als Temperatur wird die Standardtemperatur von 25 °C gewählt ( $T = 298,3$  K). Mit diesen Werten läßt sich die Gleichgewichtskonstante unter Standardbedingungen errechnen (s. Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

| Energiedifferenz<br><i>cis/trans</i>  | Gleichgewichtskonstante<br>$K_{c/t}$ | Anteil des <i>trans</i> -Isomers<br>/ % |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|
| $\Delta E = 9,9$ kJ mol <sup>-1</sup> | 0,017                                | 98                                      |

Schon kleinste Änderungen in der Energiedifferenz machen durch die exponentielle Abhängigkeit von  $K_{c/t}$  einen erheblichen Unterschied im Verteilungsgleichgewicht aus, so daß man als Näherung das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur mit > 95 % annehmen sollte. Dieses Ergebnis korreliert mit den experimentellen Daten der Isomerisierung, bei denen der *trans*-Isomerenanteil zwischen 92 und 96 % liegt, wobei unter Reaktionsbedingungen eine langsame Zersetzung des Produkts stattfindet [ST-01].

### 4.3 Batchhydrierung von PCH-3H.F.F-enyl

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Produktselektivität wurden Batchversuche in konventionellen Lösungsmitteln und in Kohlendioxid durchgeführt. Dabei wurde die Katalysatormenge, der Katalysatorträger und das Edelmetall variiert, ebenso die Reaktionsbedingungen wie Druck, Wasserstoffpartialdruck, Temperatur und Reaktionsdauer. Proben aller Ansätze wurden mittels GC und HPLC analysiert. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in den folgenden Kapiteln zusammengestellt.

#### 4.3.1 Palladiumkatalysatoren, Einfluß des Lösungsmittels

Die Batchansätze wurden in konventionellen Lösungsmitteln mit verschiedenen Palladiumkatalysatoren durchgeführt, entweder unter Normaldruck in der Schüttelente oder bei 5 bar Wasserstoffdruck im Stahlautoklav.

##### 4.3.1.1 Schüttelentenansätze

Die Schüttelenten können nicht beheizt werden, daher fanden die Hydrierungen bei Raumtemperatur statt. Getestet wurde wasserfeuchte Palladiumkohle (Degussa) in Heptan und Tetrahydrofuran (THF), ebenso Palladium auf mesoporösem Siliziumaluminiumoxid (Heraeus), Zeolithen (Engelhard) und Polysiloxan (Deloxan®, Degussa) und verschiedene Edelmetallbelegungen (2 und 5 % (g/g)). Weitere Zeolith-Katalysatoren wurden aus den pulverförmigen Trägern selbst synthetisiert (ZSM-5, Mordenit,  $\beta$ -Zeolith; Uetikon) (s. Kapitel 3.2.2). Wenn nicht anders beschrieben, betrug das Verhältnis von Edukt zu Katalysator jeweils 10:1 (g/g).

Tabelle 4-11 umfaßt die Ergebnisse der HPLC-Analytik bezüglich der erhaltenen *trans*-Ausbeuten bei den Schüttelenten-Umsetzungen des PCH-3H.F.F-enyls.

Tabelle 4-11 Schüttelentenansätze mit Palladium-Katalysatoren.

| Versuchsnummer | Lösungsmittel   | Katalysator  | HPLC % (FI/FI)<br>trans |
|----------------|-----------------|--|-------------------------|
| SV99/1         | Heptan          | Pd-C-5% wf   | 30,0                    |
| SV99/2         | Tetrahydrofuran | Deloxan APII 5% Pd                                     | 40,0                    |
| SV99/3         | Tetrahydrofuran | 5% Pd-Y-Zeolith  | 43,5                    |
| SV0001/1       | Tetrahydrofuran | 5% Pd-Graphit  | 45,4                    |
| SV0001/2       | Tetrahydrofuran | 5% Pd-Graphit  | 45,5                    |
| SV0002/1       | Tetrahydrofuran | 5% Pd-Mordenit   | 40,6                    |
| SV0005/1       | Heptan          | 5% Pd-ZSM-5  | 45,6                    |
| SV0005/2       | Heptan          | 2% Pd-Y-Zeolith  | 50,0                    |
| SV0005/3       | Heptan          | 5% Pd-Mordenit   | 47,3                    |
| SV0005/4       | Heptan          | 2% Pd-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50,3                    |
| SV0108/1       | Tetrahydrofuran | Pd-C-5% wf   | 38,7                    |
| SV0201/2       | Heptan          | Pd-C-5% wf   | 34,6                    |
| SV0201/3       | Heptan          | Pd-C-5% wf   | 35,0                    |
| SV0202/1       | Heptan          | Pd-C-5% wf   | 34,0                    |

Mit Palladium-Kohle erreicht man sowohl in Heptan als auch Tetrahydrofuran *trans*-Ausbeuten von nur 30-39 %. Mit nicht-kohlegeträgerten Katalysatoren läßt sich eine höhere *trans*-Selektivität erzielen (40-50 %). Das beste Ergebnis erhält man mit den beiden Alumosilikat-Trägern mit nur 2 % Edelmetallbelegung (SV0005/2+4, jeweils 50 % *trans*-PCH-3H.F.F). Mit geringerem Palladiumanteil (2 %) werden also etwas höhere *trans*-Selektivitäten erhalten, möglicherweise, da die Palladium-Kristallite kleiner sind als bei höherer Beladung.

Abbildung 4-15 zeigt: Mit Heptan als Lösungsmittel ist die Streuung in der Selektivität deutlich höher als in Tetrahydrofuran. Die geringste *trans*-Ausbeute erhält man in Heptan

mit wasserfeuchter Palladium-Kohle (30-35 %), während sich in Tetrahydrofuran immerhin 38 % erreichen lassen. Bei den Alumosilikatträgern ist der Trend genau umgekehrt: In Heptan ist die Selektivität höher (45-50 %), in Tetrahydrofuran geben die gleichen Katalysatoren nur zwischen 40 und 43 % *trans*-PCH-3H.F.F.

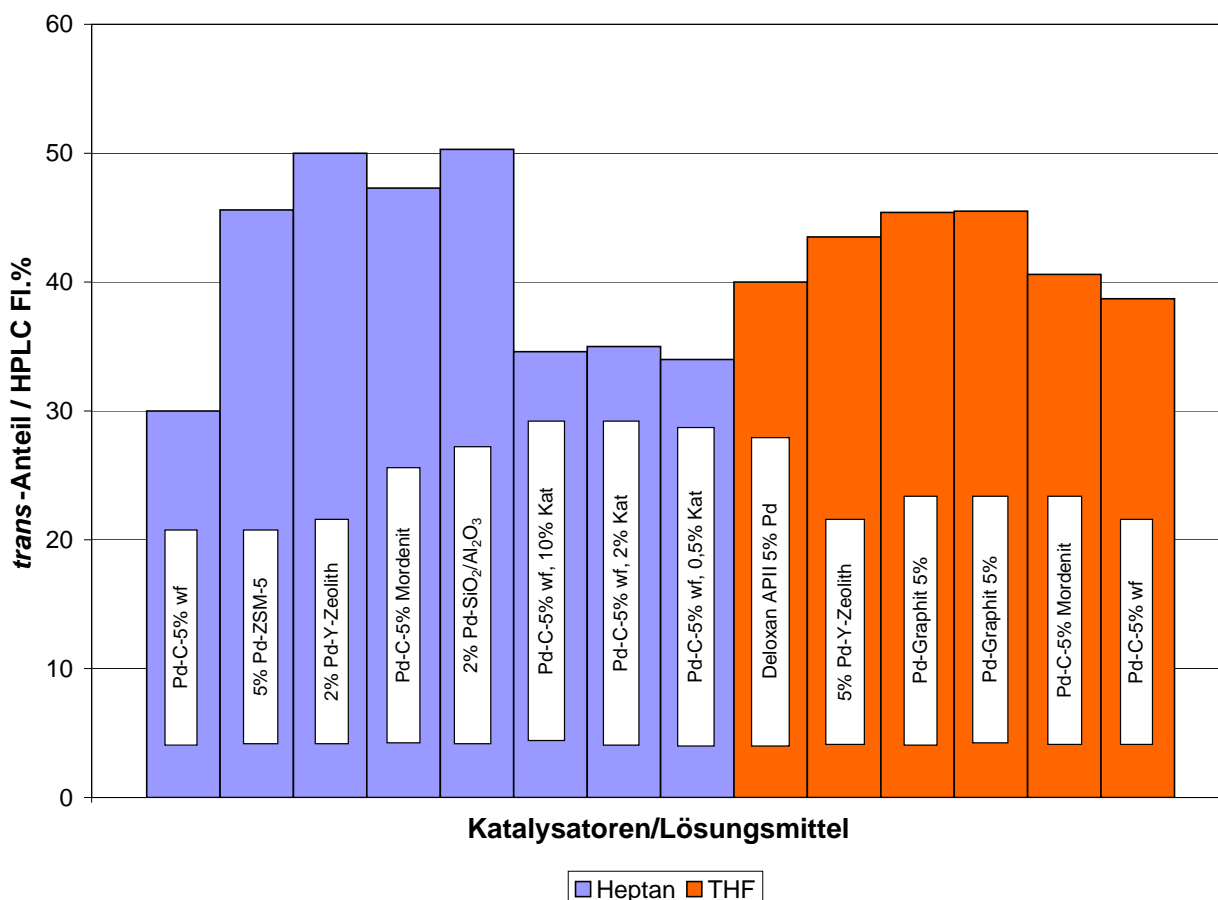


Abbildung 4-15 Schüttelentenansätze mit Palladium-Katalysatoren.

Bei einigen Ansätzen wurden mehrere Proben gezogen, um eine mögliche Beziehung zwischen Umsatz und Selektivität zu untersuchen. Tabelle 4-12 zeigt Schüttelenten-umsetzungen mit wasserfeuchter Palladiumkohle in Heptan (10; 2 oder 0,5 % Katalysator, bezogen auf die Enylmasse). Aus ihr wird ersichtlich, daß weder Umsatz noch Katalysatormenge eine Rolle beim Isomerenverhältnis spielen. Auch bei sehr geringen Umsätzen von nur 10 % beträgt das Verhältnis *cis:trans* 65:35. Es verändert sich mit steigendem Umsatz nicht. Schon vorhandenes Produkt hat also keinerlei Einfluß auf die Selektivität. Und es findet auch bei sehr langen Katalysatorkontaktzeiten (bis zu vier Tagen) keine Isomerisierung statt.

Tabelle 4-12      Abhängigkeit Umsatz  $\leftrightarrow$  *trans*-Selektivität.

| Versuchs-<br>nummer | Katalysator<br>/ % /g/g) | Reaktionszeit<br>/ h | Umsatz<br>/ % | HPLC % (FI/FI)<br>trans |
|---------------------|--------------------------|----------------------|---------------|-------------------------|
| SV0201/2            | 10,0                     | 0,3                  | 100           | <b>35</b>               |
| SV0201/3            | 2,0                      | 1                    | 100           | <b>35</b>               |
| SV0202/1            | 0,5                      | 24                   | 10            | <b>33</b>               |
| SV0202/1            | 0,5                      | 72                   | 97            | <b>34</b>               |
| SV0202/1            | 0,5                      | 96                   | 100           | <b>35</b>               |

#### 4.3.1.2 Autoklavenansätze

Als Lösungsmittel kamen Heptan, Tetrahydrofuran und Methanol sowie die aromatischen Lösungsmittel Toluol und Xylol bei Raumtemperatur und 5 bar Wasserstoffdruck zum Einsatz. Je nach Löslichkeit sind das die Standardbedingungen für eine Doppelbindungshydrierung. Eine Mischung von Ethylacetat (EtOAc) und Methanol (MeOH) hat sich für die Selektivhydrierung mit Raney-Nickel bewährt und sollte in Verbindung mit Pd-Kohle geprüft werden. Saure oder basische Zusätze wurden ebenfalls untersucht, da diese bei der Selektivität von Hydrierkatalysatoren eine entscheidende Rolle spielen können [WY-00]. Da die Zugabe von Mordenit bei Ansätzen mit Raney-Nickel eine Steigerung der *trans*-Ausbeute zur Folge hatte (s. Kapitel 4.3.4), wurde der Zeolith auch bei einem Ansatz mit Palladium-Kohle zugesetzt.

#### Hydrierkurven

Alle Ansätze wurden vom Meß- und Regelsystem PCS7 überwacht. Die Abbildungen 4-16, 4-17, 4-18 zeigen beispielhaft drei sogenannte Hydrierkurven, d. h., die Auftragung des Wasserstoffverbrauchs gegen die Versuchsdauer. Der Wasserstoffverbrauch errechnet sich aus der Abnahme des Drucks in der Vorratsflasche. Der Reaktorinnendruck bleibt konstant. Die Reaktionszeit ist stark vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. Im polaren Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist die Reaktion am schnellsten abgeschlossen (nach 1,5 h; Abbildung 4-16), in Heptan dauert die Hydrierung der gleichen Menge Edukt 2 Stunden

(Abbildung 4-17), das aromatische Lösungsmittel Toluol verlängert die Reaktionszeit noch weiter auf 3 Stunden (Abbildung 4-18).

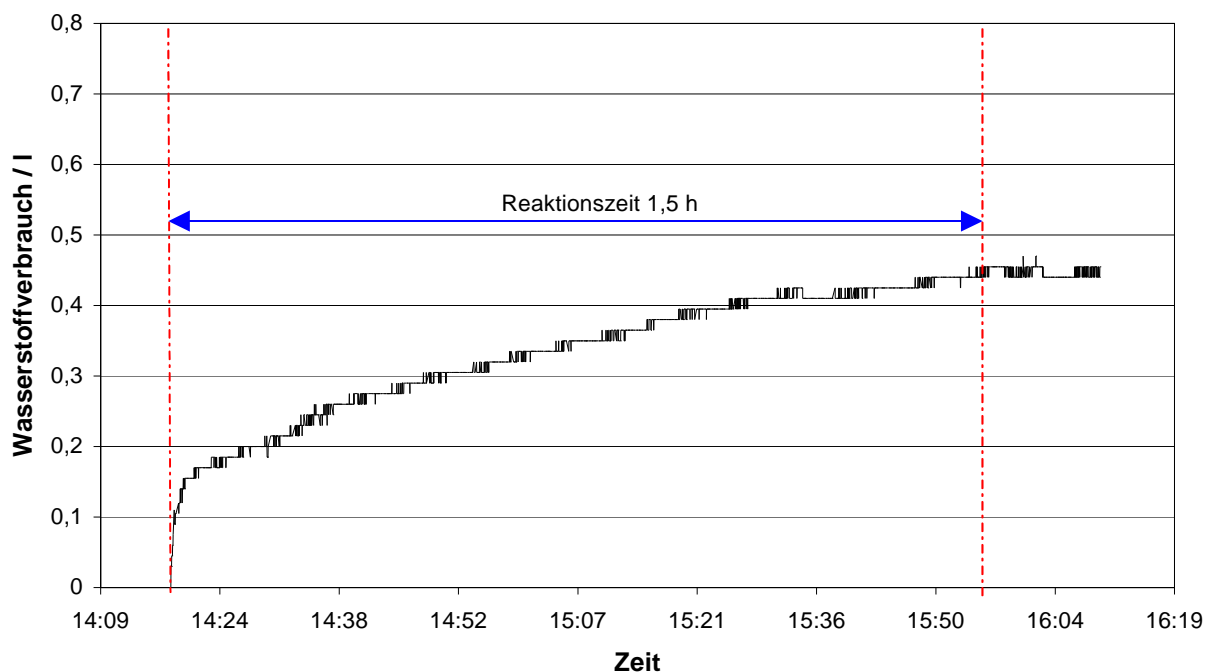


Abbildung 4-16 Hydrierkurve NBV0206/3 (5 g PCH-3H.F.F-enyl, 0,5 g Pd-C wf., 250 ml Tetrahydrofuran); Liter Wasserstoffverbrauch berechnet bei 20 °C, 1 bar.

Typischerweise ist die Steigung der Hydrierkurve am Anfang größer und flacht danach ab, bis die Reaktion abgeschlossen ist und kein weiterer Wasserstoff verbraucht wird. Oft wird etwas mehr als die berechnete Menge an Wasserstoff aufgenommen, weil sich der Katalysator zu Beginn mit dem Gas sättigt.

Die unterschiedlichen Reaktionszeiten begründen sich in der Struktur des Lösungsmittels. In polaren Lösungsmitteln löst sich das Wasser von der Katalysatoroberfläche (beim Einsatz wasserfeuchter Palladiumkohle hat der Katalysator einen Wasseranteil vom 50 % (g/g)). Dadurch können Edukt und Wasserstoff schneller zum Katalysator transportiert werden. Im unpolaren Heptan wird durch den weiteren Phasenübergang LM → Wasser die Reaktion verlangsamt.

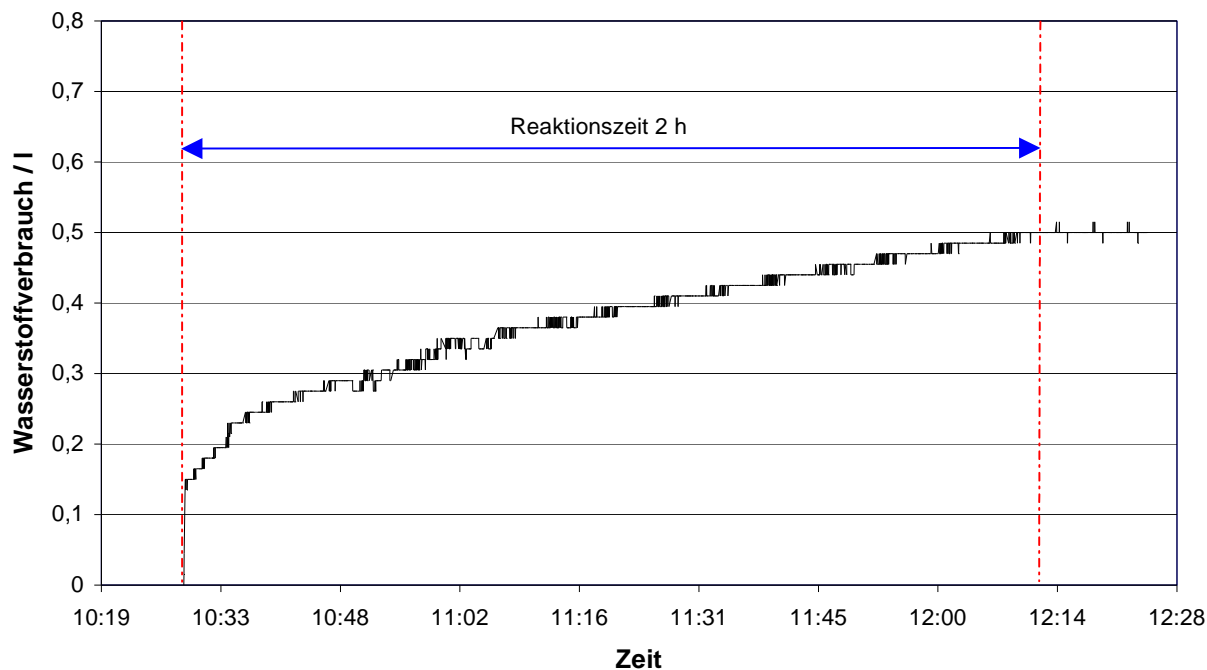


Abbildung 4-17 Hydrierkurve NBV0206/1 (5 g PCH-3H.F.F-enyl, 0,5 g Pd-C wf., 250 ml Heptan); Liter Wasserstoffverbrauch berechnet bei 20 °C, 1 bar.

Bei aromatischen Lösungsmitteln konkurrieren Edukt, Produkt und Solvent um Adsorptionsplätze auf dem Katalysator, daher wird die Reaktionszeit weiter erhöht.

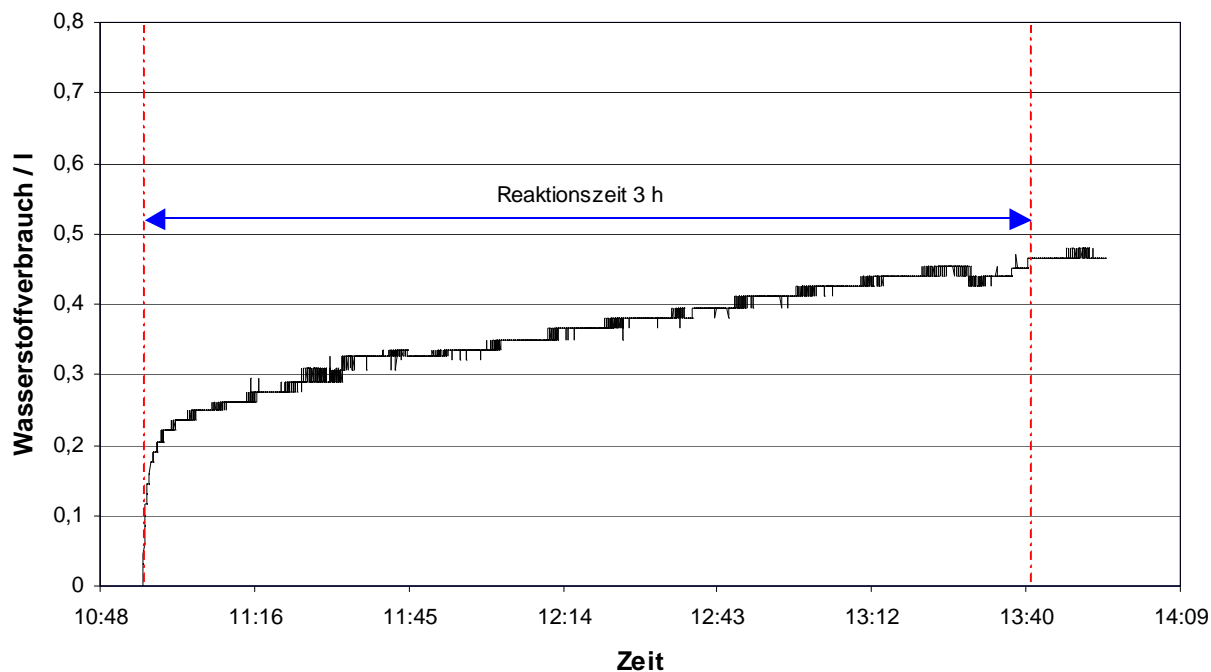


Abbildung 4-18 Hydrierkurve NBV0206/2 (5 g PCH-3H.F.F-enyl, 0,5 g Pd-C wf., 250 ml Toluol); Liter Wasserstoffverbrauch berechnet bei 20 °C, 1 bar.



### Ergebnisse der Autoklavenansätze

Die *cis/trans*-Ausbeuten der Autoklavenversuche mit konventionellen Lösungsmitteln sind in Tabelle 4-13 zusammengestellt.

*Tabelle 4-13 trans-Selektivität bei den Pd-Batchansätzen in konventionellen Lösungsmitteln, Umsetzungen jeweils bei 5 bar.*

| Versuchsnummer | Lösungsmittel   | Temp / °C | Katalysator  | Versuchsdauer / h | HPLC % (FI/FI) trans |
|----------------|-----------------|-----------|--|-------------------|----------------------|
| NBV0206/3      | Tetrahydrofuran | 20        | Pd-C 5%, wf  | 3                 | <b>47,7</b>          |
| NBV0003/2      | Tetrahydrofuran | 20        | 5% Pd-Mordenit   | 66                | <b>47,0</b>          |
| NBV0003/3      | Tetrahydrofuran | 20        | 5% Pd-USY-Zeolith                                      | 17                | <b>46,3</b>          |
| NBV0003/4      | Tetrahydrofuran | 20        | 2% Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | 17                | <b>50,2</b>          |
| NBV0005/1      | Heptan          | 20        | 5% Pd-ZSM-5  | 4                 | <b>36,3</b>          |
| NBV0206/1      | Heptan          | 20        | Pd-C 5%, wf  | 4                 | <b>49,4</b>          |
| NBV0104/2      | Methanol        | 20        | Pd-C 5%, wf  | 2                 | <b>46,3</b>          |
| NBV0110/2      | Heptan          | 20        | Pd-C 5%, Mordenit                                      | 22                | <b>44,0</b>          |
| NBV0203/1      | EtOAc/MeOH      | 20        | Pd-C 5% wf, sauer                                      | 1                 | <b>41,7</b>          |
| NBV0203/1      | EtOAc/MeOH      | 150       | Pd-C 5% wf, sauer                                      | 24                | <b>42,3</b>          |
| NBV0203/2      | EtOAc/MeOH      | 20        | Pd-C 5% wf, basisch                                    | 1                 | <b>48,3</b>          |
| NBV0203/2      | EtOAc/MeOH      | 150       | Pd-C 5% wf, basisch                                    | 24                | <b>48,2</b>          |
| NBV0203/3      | Toluol          | 20        | Pd-C 5% wf, basisch                                    | 120               | <b>54,8</b>          |
| NBV0205/1      | Toluol          | 20        | 2% Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | 24                | <b>51,8</b>          |
| NBV0205/2      | Toluol          | 20        | Pd-C 5% wf   | 24                | <b>56,9</b>          |
| NBV0204/1      | Xylol           | 20        | Pd-C 5%, wf  | 24                | <b>53,5</b>          |

Bei den Versuchen NBV0203/1 und 2 wurde nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur eine Probe gezogen und dann die Temperatur im Autoklav auf 150 °C erhöht, um festzustellen, ob sich die Verbindung unter diesen Bedingungen isomerisieren

läßt. Schon die erste Probe zeigte vollständigen Umsatz. Das Isomerenverhältnis hatte sich innerhalb der nächsten 24 Stunden nicht verändert.

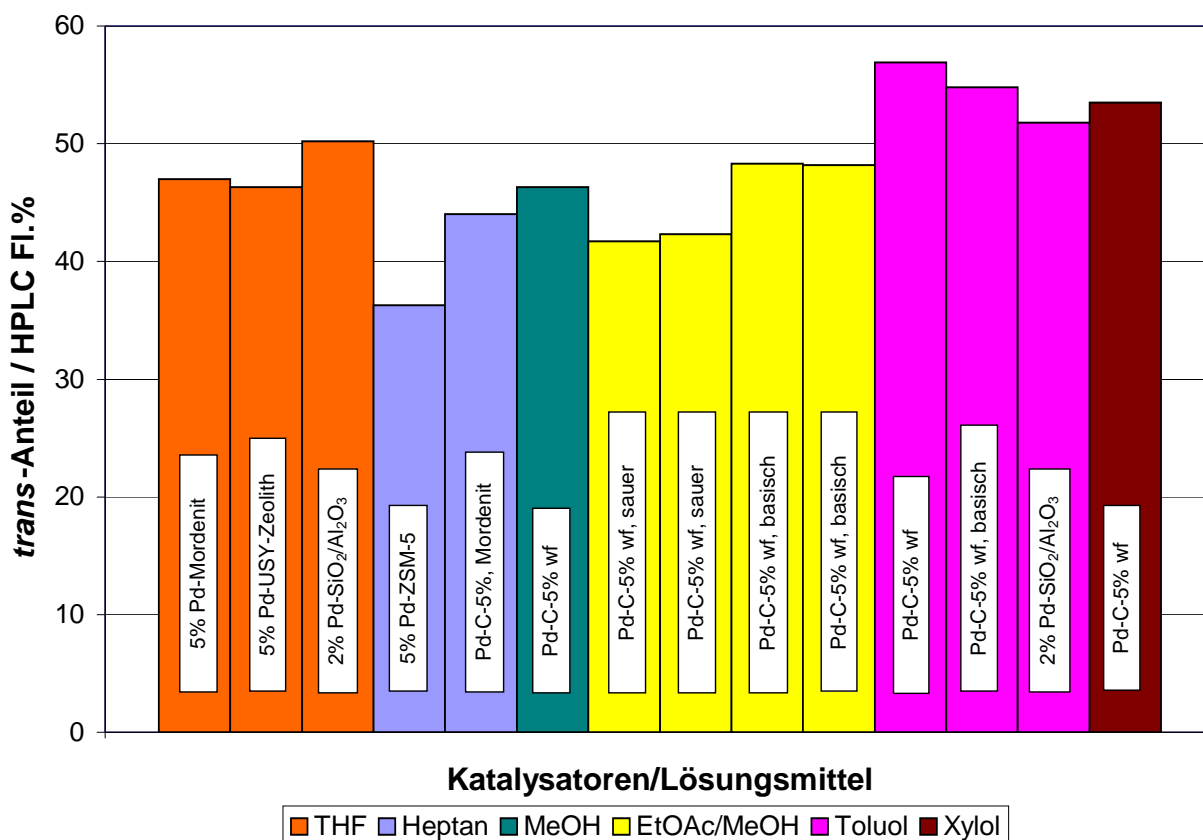


Abbildung 4-19 Autoklavenansätze mit Palladium-Katalysatoren.

Abbildung 4-19 zeigt: Die Ergebnisse der Hydrierungen bei 5 bar unterscheiden sich wenig von denen bei Normaldruck. Bei den Ansätzen mit Palladium-Kohle ist durch die Druckerhöhung eine leichte Steigerung der *trans*-Ausbeute erkennbar. In Heptan und Tetrahydrofuran erhält man über 41 % *trans* (im Vergleich zu 35 % in der Schüttelente). Basische Zusätze (NBV0203/2) verschieben das Isomerenverhältnis zusätzlich zugunsten der *trans*-Spezies, saure verschlechtern es (NBV0203/1). Diese Versuche wurden in einem empirisch ermittelten Ethylacetat/Methanol-Gemisch durchgeführt, das in Verbindung mit Raney-Nickel selektivitätssteigernd ausgewirkt hat. In den aromatischen Lösungsmitteln Xylol und Toluol lassen sich bis zu 55 % *trans*-PCH-3H.F.F erhalten. In Verbindung mit Palladium war das im Rahmen der Untersuchungen die einzige Möglichkeit, eine *trans*-Ausbeute über 50 % zu erreichen. Der basische Zusatz beim Versuch in Toluol, der in Ethylacetat/Methanol eine Steigerung der *trans*-Selektivität mit sich brachte, hat keinen weiteren Einfluß.

### Zusammenfassung der Ergebnisse: Palladium in konventionellen Lösungsmitteln

In Abbildung 4-20 sind ausgewählte Ergebnisse der Schüttelenten- und Autoklavenversuche zusammengestellt.

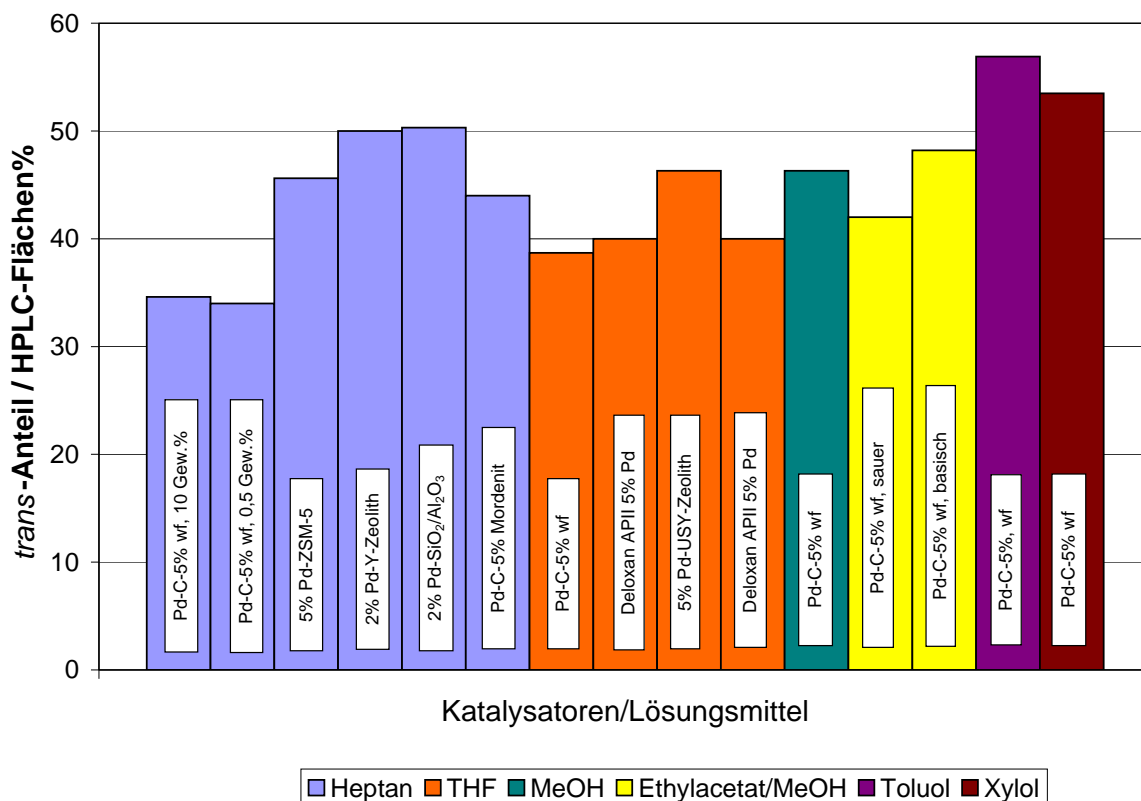


Abbildung 4-20 Vergleich von Pd-Katalysatoren.

Die Unterschiede in der *trans*-Selektivität des Produkts sind bei den eingesetzten Katalysatoren gering: Mit Palladium erhält man immer zwischen 35 und 55 % *trans*, unabhängig vom Trägermaterial (Kohle, Zeolith, Polysiloxan, mesoporöses Alumosilikat). Während mit geringerer Edelmetallbelegung (2 statt 5 %) eine minimale Erhöhung des *trans*-Anteils verbunden ist (50 %), erhält man mit 10 % Pd-C (g/g, 5 % Pd-Beladung), ob trocken oder wasserfeucht, das gleiche Ergebnis wie mit 0,5 %, nur die Reaktionszeit verlängert sich von 20 Minuten (für 5 g Enyl) auf 5 Tage (s. Tabelle 4-12). Die Gesamtmasse an Katalysator spielt also keine Rolle. Die Gefahr der Vergiftung ist bei geringen Katalysatormengen (< 5 % (g/g)) viel höher, und obwohl es eine erhebliche Einsparung an Edelmetall bedeuten würde, ist eine Reduzierung der Katalysatormenge nicht sinnvoll, da sie die Versuchsdauer sehr stark erhöht und keine Selektivitätssteigerung mit sich bringt.

Ausnahmen bilden die Solventien Toluol und Xylol. Die Verwendung aromatischer Lösungsmittel scheint die einzige Möglichkeit zu sein, mit Palladium als Edelmetall *trans*-Ausbeuten über 50 % zu erhalten.

Wasserfeuchte Palladium-Kohle in Verbindung mit unpolaren oder aromatischen Lösungsmitteln wird seltener eingesetzt, weil durch das am Katalysator anhaftende Wasser die Benetzung der Kohle mit Lösungsmittel und darin gelöstem Edukt erschwert wird. Es entsteht eine weitere Phasengrenze Lösungsmittel/Wasser, durch die der Wasserstoff diffundieren muß. Das ist auch bei Verwendung von Heptan der Fall, hier scheint der langsame Wasserstoffeintrag durch die Wasserschicht am Katalysator jedoch keinen Vorteil mit sich zu bringen. Darauf allein kann die höhere *trans*-Ausbeute nicht zurückgeführt werden. Tatsächlich sind die Reaktionszeiten mit aromatischen Lösungsmitteln deutlich länger als in aliphatischen, ob polar oder unpolar (drei Stunden statt einer bei 300 ml Reaktionsvolumen). Das kann nicht allein auf die langsamere Wasserstoffdiffusion zurückgeführt werden. Die längere Reaktionszeit scheint hier von Vorteil zu sein, obwohl eine Erhöhung der Reaktionszeit durch Katalysatorreduktion keinen Erfolg hatte (s. Tabelle 4-12). Die Struktur des Lösungsmittels und seine Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche spielen also eine entscheidende Rolle.

Möglicherweise konkurriert das aromatische Lösungsmittel mit der Verbindung PCH-3H.F.F-enyl um Adsorptionsplätze auf dem Katalysator. Ein großer Teil der Katalysatoroberfläche ist mit Lösungsmittel bedeckt. Dadurch wird die Adsorptions-Konfiguration des Enyls in eine bestimmte Richtung gezwungen. Der Phenylrest des Flüssigkristalls kann sich dem Katalysator nicht planar nähern und  $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden (s. Abbildung 4-21), sondern muß von der Oberfläche wegstehen (s. Abbildung 4-22).

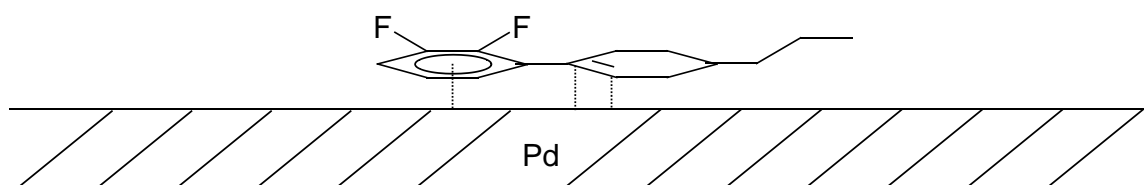


Abbildung 4-21 Bevorzugte Adsorption des PCH-3H.F.F-enyls auf einer freien Palladium-Fläche.

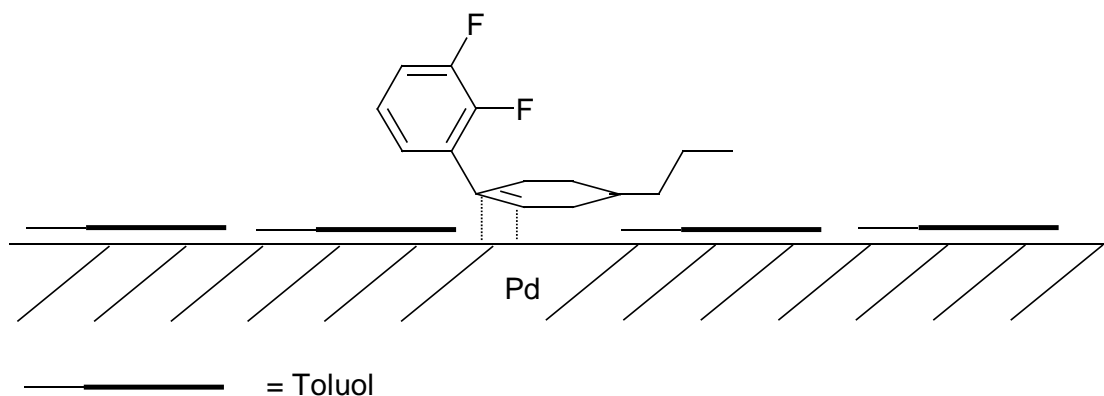


Abbildung 4-22 Adsorption des PCH-3H.F.F-enyls an der Pd-Oberfläche bei hoher Lösungsmittelbedeckung.

Toluol und Xylol sind sich strukturell sehr ähnlich, das spiegelt sich in den vergleichbaren *trans*-Ausbeuten wider. Mit Benzol würde wahrscheinlich ein ähnliches Ergebnis erzielt.

Wenn es also der Siedepunkt und die thermische Stabilität des Flüssigkristalls zulassen, und ein aromatisches Solvenz bei weiteren Umsetzungen nicht stört, könnte statt in Heptan in Toluol hydriert werden. Toluol ist sogar deutlich günstiger als Heptan, was Tabelle 4-14 zeigt. Die Preise beziehen sich auf den Einkaufspreis für Großabnehmer bei Merck und sind als Relativwerte angegeben.

Tabelle 4-14 Siedepunkt und Preis aromatischer Lösungsmittel im Vergleich zu Heptan.

| Solvenz                 | Siedepunkt / °C [ME-00] | relativer Preis |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| Heptan                  | 98,4                    | 5,2             |
| Benzol                  | 80,1                    | 1,7             |
| Toluol                  | 110,6                   | 1               |
| Xylol (Isomerengemisch) | 137-143                 | 1,8             |

### 4.3.2 Kohlendioxid: Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Hydrierung in überkritischem Kohlendioxid aufgrund der hohen erzielbaren Wasserstoffkonzentrationen am Katalysator sehr schnell verläuft und z. B. bei unvollständiger Härtung von mehrfach ungesättigten Fetten das *cis*-Isomer bevorzugt und die Isomerisierung zu den in der Natur nicht vorkommenden *trans*-Produkten weitgehend unterdrückt wird [TA-95]. Daher wurde der Einfluß von überkritischem Kohlendioxid auf die Selektivität der Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl untersucht.

Bei vergleichbarem Gesamtdruck wurden in überkritischem Kohlendioxid einige Autoklavenansätze durchgeführt, um eine mögliche Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks auf die *trans*-Selektivität zu untersuchen. Zum Einsatz kamen verschiedene selbstsynthetisierte zeolithgeträgerte Pd-Katalysatoren mit 5 % Edelmetallbelegung sowie Palladium-Kohle (Pd-C 5 %). Von allen trockenen Katalysatoren wurden 10 % (g/g) bezüglich des Enyls eingesetzt. Bei jedem Versuch wurde das Enyl vollständig umgesetzt. Je nach Dichte des eingesetzten Katalysatorträgers lag der Katalysator nach der Entspannung am Boden des Autoklaven (Pd-Kohle) oder klebte mit Produktresten am Deckel und in der Dichtungsfuge (hauptsächlich der Palladium-Mordenit-Katalysator).

Tabelle 4-15 zeigt: Der *trans*-Anteil am Produkt bei vollständigem Umsatz ist unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 3 bis 37 bar. Auch die Temperatur (von 40 bis 100 °C) hat keinerlei Einfluß auf die Selektivität.

Tabelle 4-15      Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die *trans*-Selektivität.

| Versuchs-<br>nummer | Katalysator-<br>träger | $p_{CO_2}$<br>/ bar,<br>20 °C | $p_{H_2}$<br>/ bar,<br>20 °C | $T_{Rkt.}$<br>/ °C | $p_{ges}$<br>( $T_{Rkt.}$ )<br>/ bar | Versuchs-<br>dauer<br>/ h | HPLC %<br>(F1/F1)<br>trans |
|---------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| BV0102/1            | Mordenit               | 54                            | 3                            | 100                | 160                                  | 3                         | <b>48,0</b>                |
| BV0110/1            | Aktivkohle             | 78                            | 5                            | 40                 | 140                                  | 72                        | <b>47,3</b>                |
| BV0007/2            | ZSM-5                  | 69                            | 11                           | 60                 | 130                                  | 187                       | <b>47,5</b>                |
| BV0006/1            | β-Zeolith              | 67                            | 33                           | 40                 | 120                                  | 17                        | <b>43,0</b>                |
| BV0006/3            | Mordenit               | 71                            | 35                           | 40                 | 110                                  | 120                       | <b>44,5</b>                |
| BV0006/4            | ZSM-5                  | 67                            | 37                           | 40                 | 119                                  | 20                        | <b>49,0</b>                |

Die *trans*-Selektivitäten sind zusätzlich in Abbildung 4-23 dargestellt. Die Werte bewegen sich im Bereich von 43 bis 49 %. Das entspricht den Ergebnissen in konventionellen Lösungsmitteln mit den entsprechenden Katalysatoren (s. Tabelle 4-13). Wieder liegt die Selektivität mit Palladium-Kohle um 10 % höher als bei den Schüttelentenansätzen, ebenso wie bei den Versuchen bei 5 bar und damit im Bereich der Ergebnisse mit nicht-kohlegeträgerten Katalysatoren.

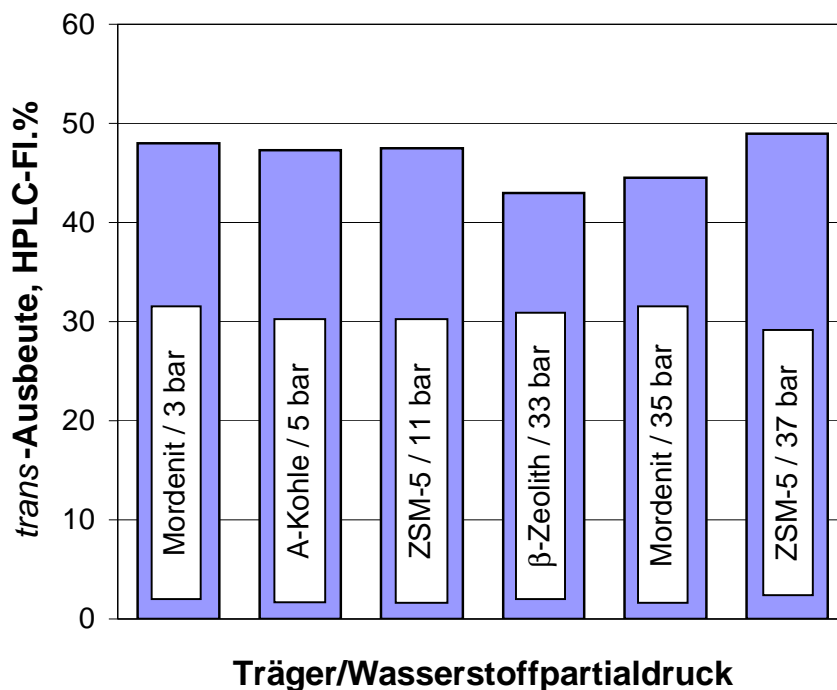


Abbildung 4-23 Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die *trans*-Selektivität.

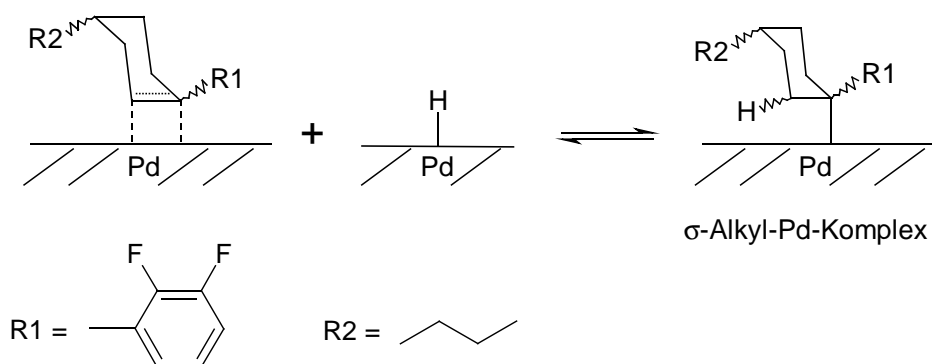
Die Selektivität in überkritischem Kohlendioxid entspricht also der in konventionellen Lösungsmitteln. Alleine durch den Wechsel zum Fluid Kohlendioxid kann die Hydrierselektivität am Palladium-Kontakt nicht stark genug beeinflusst werden. Dafür müßten andere Katalysatorsysteme entwickelt werden.

#### 4.3.3 Zusammenfassung Katalysatorscreening Palladium

Das experimentell erreichbare *cis/trans*-Verhältnis bei der Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl liegt weit vom Gleichgewicht entfernt, welches bei 95 % *trans* liegt (Kapitel 4.2, S. 102). Es handelt sich nicht um eine Gleichgewichtsreaktion; das Produkt ist unter Reaktionsbedingungen gegen weitere Umsetzungen inert.

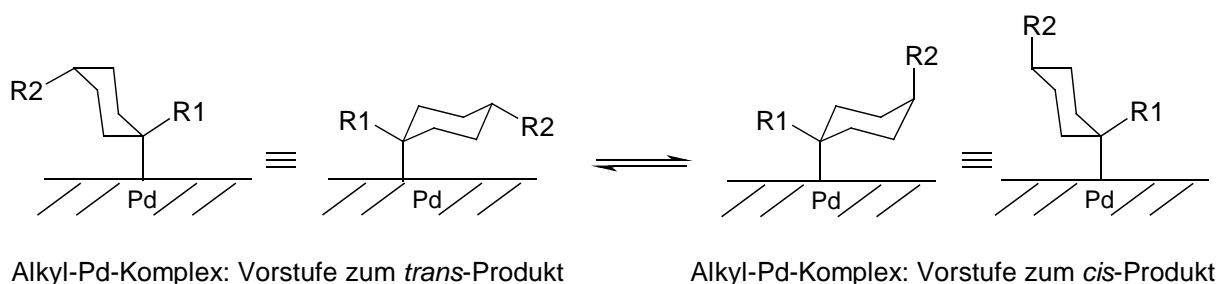
Die Beobachtung, daß sich bei der Hydrierung des PCH-3H.F.F-enyls am Palladiumkontakt ein größerer Anteil an *cis*-Produkt bildet, läßt sich durch die Struktur des Zwischenzustands erklären: Die Hydrierung erfolgt in zwei Schritten über einen  $\sigma$ -Alkyl-Pd-Komplex als Zwischenstufe (s. Gleichung 4-3). Diese Reaktion ist reversibel.





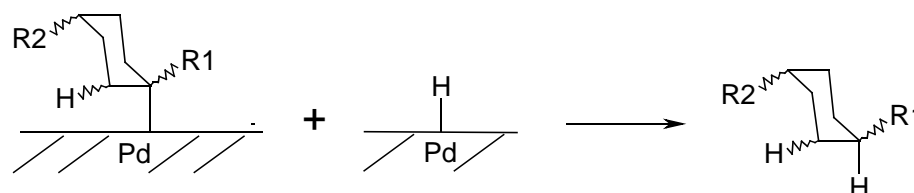
*Gleichung 4-3 Bildung eines  $\sigma$ -Alkyl-Pd-Komplexes.*

Der Komplex hat zwei Möglichkeiten zur Ausrichtung: Die beiden Reste des Cyclohexans sind hier bereits *cis*- oder *trans*-ständig zueinander orientiert, entsprechend der beiden möglichen Produktisomere (s. Gleichung 4-4). Die zwei  $\sigma$ -Alkyl-Pd-Komplexe stehen miteinander im Gleichgewicht.



*Gleichung 4-4 Gleichgewicht zwischen den beiden Vorstufen zum cis- bzw. trans-Produkt.*

Im zweiten Schritt erfolgt in einer reduktiven Eliminierung die Übertragung eines weiteren Wasserstoffatoms und die Freisetzung des Produkts. Diese Reaktion ist irreversibel (s. Gleichung 4-5).



*Gleichung 4-5 Addition des zweiten Wasserstoffatoms und Desorption des Produkts.*

Aufgrund der Produktverteilung zugunsten der *cis*-Spezies muß der Pd-Alkyl-Komplex, der zur *cis*-Verbindung abreagiert, die bevorzugte Konfiguration darstellen.

Die Versuche, die Formselektivität von Zeolithen zur Isomerisierung zu nutzen, schlugen fehl. Bei Temperaturen bis 100 °C werden die sauren Zentren von Zeolithen, deren Formselektivität und Isomerisierungseigenschaften in der Industrie häufig genutzt werden, noch nicht aktiviert. Sie treten erst ab 300 °C in Erscheinung [AG-95], [DE-84]. Die fluorierten LC-Gerüste sind aber nur bis ca. 150 °C stabil (und auch das nur bei Verweilzeiten unter 30 Minuten).

#### 4.3.4 Raney-Nickel, Einfluß des Lösungsmittels

Raney-Nickel ist für einfache Doppelbindungshydrierungen normalerweise weniger gut geeignet, da es eine geringere Aktivität und eine kleinere Oberfläche von ca. 100 m<sup>2</sup>/g aufweist, im Vergleich zu Aktivkohle mit 1000 m<sup>2</sup>/g [PT-02]. Allerdings ist sein Preis mit ca. 15 €/kg zehnmal günstiger als die gleiche Menge Palladiumkohle mit 5 % Edelmetallbelegung (150 €/kg). Ökonomisch kann daher eine geringere Aktivität und ein höherer Nickelverbrauch in Kauf genommen werden. Raney-Nickel wird unter Wasser gelagert und muß gegebenenfalls direkt vor dem Versuch mit dem entsprechenden Lösungsmittel wasserfrei gewaschen werden. Trockenes Raney-Nickel ist extrem pyrophor und muß mit noch größerer Vorsicht gehandhabt werden als Palladium-Kohle. Außerdem wirkt Nickel sensibilisierend und darf nicht in die Kanalisation gelangen. Die Verwendung von Raney-Nickel sollte einen erheblichen Vorteil bei der Selektivität bringen, damit sich sein Einsatz rechtfertigen läßt. Es wurde trotzdem untersucht, da sich mit einer empirisch ermittelten Mischung aus Methanol, Essigsäureethylester und schwach angesäuertem Raney-Nickel bei der Hydrierung vieler Cyclohexenderivate gute *trans*-Selektivitäten erzielen lassen (bis zu 80 %).

Getestet wurden wiederum verschiedene Lösungsmittel, der Temperatureinfluß und unterschiedliche Reaktionszeiten und damit Umsätze mit jeweils 20 % wasserfeuchtem Raney-Nickel (Wassergehalt  $\approx$  50 %), bezogen auf die Enylmasse. Die Experimente liefen alle bei 5 bar (eingestellt bei Zimmertemperatur) und sind in tabellarischer Form (s. Tabelle 4-16) festgehalten und die Ergebnisse graphisch dargestellt (s. Abbildung 4-19).

Tabelle 4-16 Batchversuche mit Raney-Nickel bei 5 bar Wasserstoffdruck.

| Versuchs-<br>nummer | Lösungs-<br>mittel | T<br>/ °C | Bemerkung/<br>Katalysator-<br>zusätze | Versuchs-<br>dauer / h | GC %<br>(FI/FI)<br>Edukt | HPLC %<br>(FI/FI)<br>Edukt | HPLC %<br>(FI/FI)<br>trans |
|---------------------|--------------------|-----------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| NBV0101/1           | EtOAc/EtOH         | RT        | sauer                                 | 120                    | 0                        | 0                          | <b>59,6</b>                |
| NBV0103/1           | EtOAc/EtOH         | RT        | sauer                                 | 5                      | 64                       | 76,0                       | <b>58,6</b>                |
| NBV0104/1           | MeOH               | 40        | -                                     | 96                     | 50                       | 58,4                       | <b>59,6</b>                |
| NBV0104/3           | MeOH               | RT        | -                                     | 144                    | 40                       | 52,5                       | <b>58,3</b>                |
| NBV0104/4           | MeOH               | RT        | -                                     | 24                     | 56                       | 68,6                       | <b>61,4</b>                |
| NBV0108/1           | Heptan             | 100       | MeOH-f.                               | 54                     | 89                       | 92,8                       | <b>49,3</b>                |
| NBV0108/3           | EtOAc/MeOH         | RT        | MeOH-f.,<br>sauer                     | 168                    | 3                        | 5,2                        | <b>59,8</b>                |
| NBV0109/1           | Heptan             | RT        | heptanf.,<br>Mordenit                 | 48                     | 0,6                      | 0                          | <b>66,4</b>                |
| NBV0110/1           | Heptan             | RT        | heptanf.,<br>Mordenit                 | 72                     | 0,9                      | 4,7                        | <b>65,9</b>                |

An den langen Reaktionszeiten (oft mehrere Tage) und dem häufig nicht vollständigen Umsatz läßt sich die niedrigere Aktivität des Nickels in bezug auf Doppelbindungshydrierungen erkennen. Bei Normaldruck wird die Reaktionszeit noch weiter erhöht, weshalb das Enyl immer bei Drücken von 5 bar umgesetzt wurde.

Bei den Versuchen mit Palladium fiel diese Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf, weil die Reaktion aufgrund der höheren Aktivität von Palladium im Vergleich zu Raney-Nickel schon bei den Schüttelentenansätzen sehr schnell war (Reaktionszeiten < 1h). In Abbildung 4-25 sind die Hydrierungen mit Nickel noch einmal zusammengefaßt.

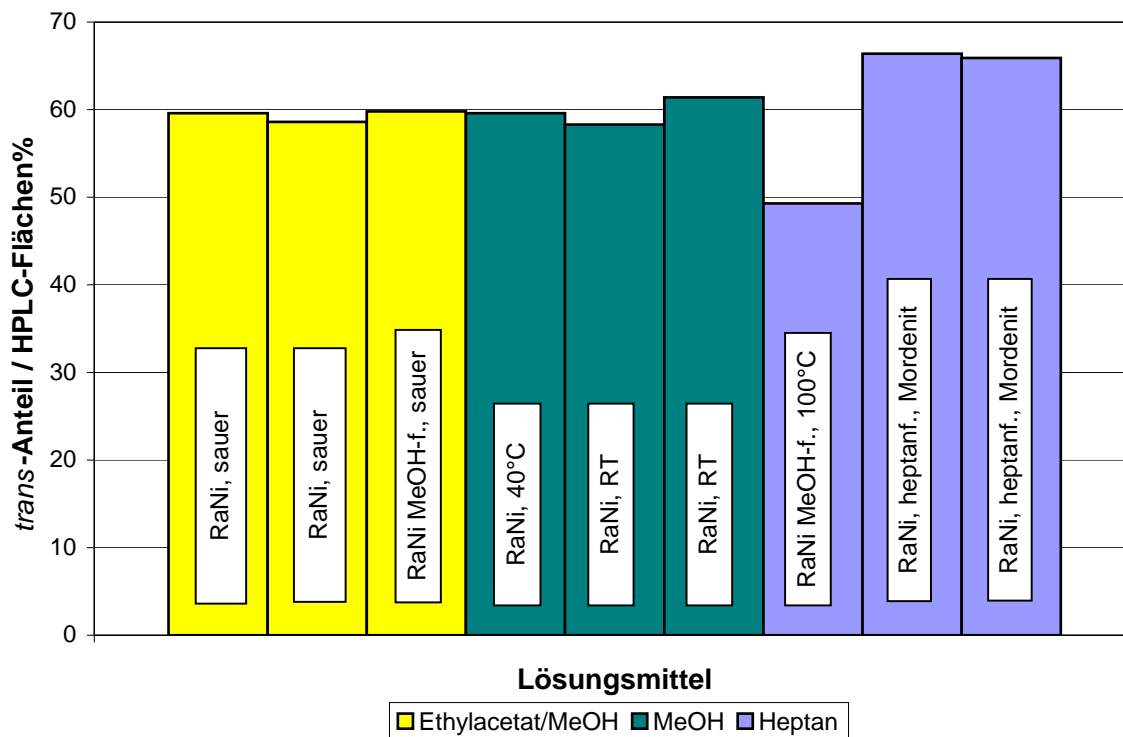


Abbildung 4-24 Vergleich verschiedener Lösungsmittel mit Raney-Nickel.

Alle Ansätze mit Raney-Nickel zeigen nahezu das gleiche Isomerenverhältnis *cis/trans* von ca. 40/60. Der Einsatz von angesäuertem Raney-Nickel brachte bei der Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl keine Erhöhung des *trans*-Anteils mit sich. Am *trans*-selektivsten erwies sich wasserfreies Raney-Nickel in Heptan mit Zugabe des Zeoliths Mordenit (65 % *trans*-Ausbeute). Mordenit erfüllt hier möglicherweise die Rolle eines Ionentauschers. Bei erhöhter Temperatur lief die Reaktion auch mit Raney-Nickel allerdings deutlich weniger *trans*-selektiv (ca. 50 %). Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit konnte bei 100 °C jedoch nicht festgestellt werden. Nach 54 Stunden waren nur 11 % des Enyls umgesetzt.

Wieder zeigte sich also keine Beziehung zwischen Umsatz und *trans*-Selektivität. Auch an Raney-Nickel kann das Produkt unter Reaktionsbedingungen nicht isomerisieren, trotz Zugabe saurer oder basischer Zusätze.

## 4.4 Kontinuierliche Reaktionsführung mit flüssigem Edukt

Zwei Versuchsreihen wurden mit Deloxan® als Katalysator durchgeführt, in einer wurde ein pelletierter Pd-Mordenit (Engelhard) verwandt. Der Druck wurde zwischen 100 und 160 bar variiert. Die Katalysatorschüttung wurde insgesamt nur zweimal ausgetauscht.

Die wichtigsten Parameter der kontinuierlichen Versuche sind in Tabelle 4-17 zu finden, eine ausführlichere Tabelle ist dem Anhang beigelegt.

Tabelle 4-17 Versuchsreihe NWA-Anlage.

| Versuchsnummer   | Druck<br>/ bar | Katalysator        | $N_{H_2}$ | $\dot{V}_{Enyl}$<br>/ ml/min | $\dot{m}_{CO_2}$<br>/ g/min |
|------------------|----------------|--------------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|
| V99/0001-3       | 100-120        | Deloxan, 1,0 g     | 1,5-3     | 0,2                          | 4,4                         |
| V99/0004-V0001/2 | 100            | Deloxan, 1,5 g     | 3-6       | 0,1                          | 3,6                         |
| V0001/3-7        | 120-160        | Deloxan, 1,5 g     | 3         | 0,2                          | 4,4                         |
| V0002/1          | 100            | Pd-Mordenit, 2,2 g | 6         | 0,1                          | 3,6                         |

Das Gesamtvolumen des Reaktors betrug:  $V_{\text{Reaktor}} = 10,2$  ml. Der Katalysator füllte nicht den gesamten Reaktorinnenraum aus, sondern wurde oben und unten durch Glaswolle stabilisiert und durch Glaskugeln ergänzt. Um die Verweilzeit zu verlängern, wurde bei der Katalysatorschüttung mit pelletiertem Pd-Mordenit das Katalysatorbett mit Glaskugeln gestreckt. Der Reaktor wurde nicht beheizt, sondern nur mit Aluminiumfolie isoliert.

### 4.4.1 Verweilzeitrechnung

Die Verweilzeit in einem kontinuierlichen Rohrreaktor ist abhängig von der Höhe des Katalysatorbetts (das gegebenenfalls mit inerten Glaskugeln gestreckt werden kann), der Dichte des Katalysatorbetts und der Fließgeschwindigkeit des Kohlendioxid/Wasserstoff/Enyl-Gemischs. Sie bestimmt sich zusätzlich aus der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, die aus dem Austrag am Rotameter abgelesen werden kann, der Dichte und dem freien Volumen zwischen den Katalysatorpartikeln im Reaktor.

Das freie Volumen  $V_{frei}$  im Katalysatorbett errechnet sich aus der gemessenen Schütthöhe  $h$  und der Querschnittsfläche  $A$  des Reaktorinnenraums. Von diesem wird das Volumen der Katalysatorpellets abgezogen, das sich zusammensetzt aus der Katalysatormasse  $m_{Kat}$  geteilt durch die Schüttdichte  $\rho$  (vom Hersteller zu  $1,7 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben).

$$V_{frei} = A \cdot h - \frac{m_{Kat}}{\rho}$$

*Gleichung 4-6 Freies Volumen im Katalysatorbett.*

Der Gesamtdurchfluß an Fluid ist aufgrund des hohen Überschusses an Kohlendioxid mit dem Kohlendioxidstrom gleichzusetzen:

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{LC} + \dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_{H_2} \approx \dot{V}_{CO_2}$$

*Gleichung 4-7 Fluidvolumenstrom in NWA-Anlage.*

Aus der Eichkurve des Flowmeters läßt sich der Volumenstrom an Kohlendioxid nach der Entspannung ablesen (s. Abbildung 8-1). Multipliziert mit der Dichte unter Normalbedingungen ermittelt sich daraus der Massenstrom an Gas, über den sich mit der Dichte von  $CO_2$  unter Reaktionsbedingungen (aus dem Programm co2.exe, s. Kapitel 2.1.1.1) der Durchfluß an Kohlendioxid im Katalysatorbett berechnen läßt.

$$\dot{V}_{CO_2}(20^\circ C, 1013 \text{ mbar}) \cdot \rho_{CO_2}(20^\circ C, 1013 \text{ mbar}) = \dot{m}_{CO_2}$$

*Gleichung 4-8 Massenstrom Kohlendioxid.*

$$\dot{V}_{CO_2}(T_{Reaktor}, p_{Reaktor}) = \frac{\dot{m}_{CO_2}}{\rho_{CO_2}(T_{Reaktor}, p_{Reaktor})}$$

*Gleichung 4-9 Volumenstrom Kohlendioxid unter Reaktionsbedingungen.*

Der Quotient aus dem freien Reaktorvolumen und dem  $CO_2$ -Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen ergibt dann die Verweilzeit (Gleichung 4-10):

$$\tau = \frac{V_{frei}}{\dot{V}_{CO_2}(T_{Reaktor}, p_{Reaktor})}$$

*Gleichung 4-10 Verweilzeitberechnung.*

Tabelle 4-18 faßt die Verweilzeitrechnungen der einzelnen Versuche zusammen.

*Tabelle 4-18 Ergebnisse der kontinuierlichen Hydrierung.*

| Versuchs-<br>nummer | $h_{\text{Katbett}} / \text{mm}$ | $p_{\text{Reaktor}} / \text{bar}$ | $T_{\text{mittel}} / ^\circ\text{C}$ | % Enyl in<br>$\text{CO}_2 \text{ (g/g)}$ | VWZ / s |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|---------|
| V99/001             | 60                               | 100                               | 40,5                                 | 4,8                                      | 27      |
| V99/002             | 60                               | 120                               | 38,0                                 | 4,8                                      | 32      |
| V99/003             | 60                               | 100                               | 36,0                                 | 4,8                                      | 30      |
| V99/004             | 80                               | 100                               | 36,5                                 | 5,9                                      | 48      |
| V99/005             | 80                               | 100                               | 33,0                                 | 3,0                                      | 52      |
| V0001/001           | 80                               | 100                               | 34,5                                 | 3,0                                      | 50      |
| V0001/002           | 80                               | 100                               | 34,5                                 | 3,0                                      | 50      |
| V0001/003           | 80                               | 120                               | 36,5                                 | 4,8                                      | 39      |
| V0001/004           | 80                               | 140                               | 34,5                                 | 4,8                                      | 46      |
| V0001/005           | 80                               | 160                               | 34,5                                 | 4,8                                      | 47      |
| V0001/006           | 80                               | 140                               | 34,0                                 | 4,8                                      | 46      |
| V0001/007           | 80                               | 160                               | 34,0                                 | 4,8                                      | 47      |

Die Verweilzeiten bewegen sich zwischen 27 und 52 Sekunden, die Kontaktzeit mit dem Katalysator beträgt also immer weniger als eine Minute. Die Eduktkonzentration von 4,8 % (g/g) liegt schon am Limit der Löslichkeit (s. Abbildung 4-1). Das Enyl wurde dennoch vollständig umgesetzt, auch als die Konzentration bei einem Versuch auf 5,9 Massenprozent heraufgesetzt wurde und die fluide Phase somit nicht mehr homogen war.

#### 4.4.2 *trans*-Selektivität

Abbildung 4-25 zeigt die *trans*-Selektivität bei einer Versuchsreihe mit 1,5 g Deloxan® bei einer Schütthöhe von 80 mm und vollständiger Umsetzung. Die Versuchsdauer pro Tag (quasistationäre Bedingungen) lag zwischen 3 und 6 Stunden, der Katalysator blieb über zwei Wochen stabil. Nach 18 Stunden Versuchsdauer konnte kein Aktivitätsverlust oder eine Änderung des *cis/trans*-Verhältnisses erkannt werden (Mittelwert 38,5 % *trans*). Die Schwankungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen. Mit zunehmender Meßdauer läßt sich kein Trend erkennen. Man erhält eine gleichmäßige Produktverteilung.

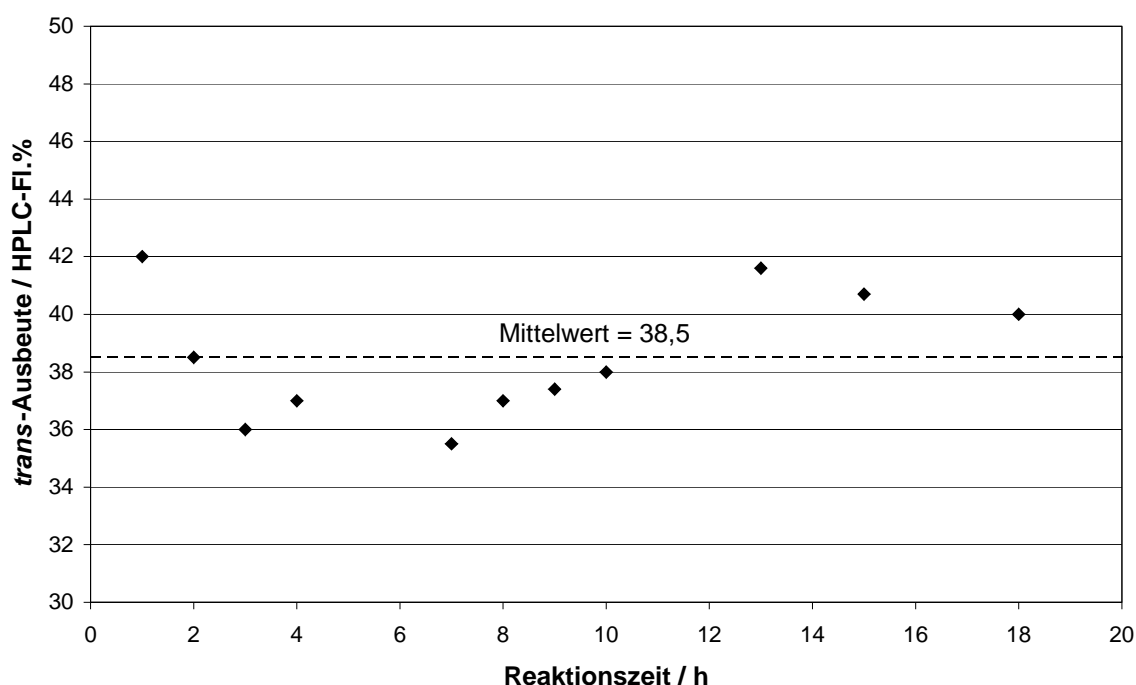


Abbildung 4-25 *trans*-Selektivität bei kontinuierlicher Hydrierung mit Deloxan®.

Sowohl GC- als auch HPLC-Analysen zeigten keinerlei Nebenprodukte. Ein Desaktivierungsverhalten nach vollständiger Entspannung wie zuvor beschrieben [SCH-98] konnte nicht gefunden werden, egal, ob die Anlage ganz oder nur teilweise (50 bar) entspannt wurde.

Die kontinuierliche Hydrierung in überkritischem Kohlendioxid brachte gegenüber den Schüttelentenansätzen keine Verbesserung des *cis/trans*-Verhältnisses mit sich. Die *trans*-Ausbeuten bei den Autoklavenansätzen mit Kohlendioxid lagen mit 45 % etwas höher.



Bei allen kontinuierlichen Umsetzungen in der NWA-Anlage wurden Verweilzeiten unter einer Minute eingehalten. Das Mindestvolumen für einen vollständigen Umsatz des Enyls lag bei 60 ml Katalysatorbett, wobei dieses ohne Umsatzeinbußen mit Glaskugeln verdünnt werden konnte. Diese Betthöhe entspricht einer Verweilzeit von 30 Sekunden. Trotz dieser kurzen Verweilzeiten in der kontinuierlichen Anlage wurden nahezu die gleichen *trans*-Ausbeuten erhalten, die im Autoklav bei Verweilzeiten von 3 bis 120 Stunden erzielt wurden.

#### 4.4.3 Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatorbetthöhe und VWZ wurden Versuche mit Schüttungen von nur 9 bzw. 3 mm Betthöhe realisiert (0,2 bzw. 0,05 g Katalysator). Das Moläquivalent an Wasserstoff ( $N_{H_2}$ ) (Gleichung 3-5) betrug 0; 0,1 und 1. Zur Bestimmung der Genauigkeit der Wasserstoffdosierung wurde die Anlage so lange ohne Wasserstoff betrieben, bis durch GC-Analyse kein Umsatz feststellbar war, dann wurde die berechnete Wasserstoffmenge zudosiert, die bei einem Wasserstoffäquivalent von 0,1 nur 10 % (mol/mol) der benötigten Stoffmenge für komplette Umsetzung betrug. Die Fließgeschwindigkeit wurde am Rotameter zu 100 oder 200 mm eingestellt (130 bzw. 260 l h<sup>-1</sup> Kohlendioxid). Ebenso wurde die Reaktortemperatur variiert (zwischen 35 und 65 °C). Die beiden Temperaturmeßstellen sitzen am Eingang und Ausgang des Reaktors, zur Berechnung wurde eine mittlere Temperatur angenommen.

Die Versuchsreihen sind in Tabelle 4-19 zusammengestellt.

Tabelle 4-19 Parameter für kinetische Messungen.

| Versuchsnummer  | Druck<br>/ bar | Katalysator     | $N_{H_2}$ | $\dot{V}_{Enyl}$<br>/ ml/min | $\dot{m}_{CO_2}$<br>/ g/min |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|
| V0111/1-2       | 100            | Deloxan, 0,2 g  | 1,0       | 0,2                          | 4,4-8,8                     |
| V0201/1-3       | 100            | Deloxan, 0,05 g | 1,0       | 0,2                          | 4,4-8,8                     |
| V0201/4         | 200            | Deloxan, 0,05 g | 1,0       | 0,2                          | 4,4                         |
| V0201/5-V0202/4 | 100            | Deloxan, 0,05 g | 0-0,1     | 0,2                          | 4,4                         |

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen mit kleinen Katalysatorschütthöhen und stöchiometrischen Mengen Wasserstoff bzw. Wasserstoffunterschuß zeigt Tabelle 4-20.

Tabelle 4-20 Ergebnisse der kinetischen Messungen.

| Versuchsnummer | $N_{H_2}$ | $p_{\text{mittel}}$<br>/ bar | $T_{\text{mittel}}$<br>/ °C | $h_{\text{Katbett}}$<br>/ mm | Flowmeter<br>/ mm | $\dot{m}_{CO_2}$<br>/ g/min | VWZ / s | Umsatz<br>/ % |
|----------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------|---------|---------------|
| V0111/1-1      | 1         | 105                          | 37,7                        | 9                            | 105               | 4,69                        | 3,9     | 84,9          |
| V0111/2-1      | 1         | 97                           | 35                          | 9                            | 200               | 9,02                        | 2,1     | 79,3          |
| V0201/1-1      | 1         | 95                           | 31,5                        | 3                            | 90                | 4,01                        | 1,8     | 62,0          |
| V0201/2-1      | 1         | 102                          | 28,0                        | 3                            | 200               | 9,02                        | 0,8     | 62,5          |
| V0201/3-1      | 1         | 105                          | 67,5                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 0,6     | 58,1          |
| V0201/4-1      | 1         | 200                          | 36,5                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 1,8     | 45,1          |
| V0201/5-1      | 0,1       | 97                           | 35,5                        | 3                            | 90                | 4,01                        | 1,7     | 52,5          |
| V0201/6-1      | 0,1       | 97                           | 70,2                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 0,5     | 43,0          |
| V0201/8-5      | 0,1       | 98                           | 36,0                        | 3                            | 110               | 4,92                        | 1,3     | 33,1          |
| V0202/2-2      | 0,1       | 98                           | 42,0                        | 3                            | 110               | 4,92                        | 1,1     | 27,8          |
| V0202/3-1      | 0,1       | 106                          | 41,0                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 1,4     | 12,8          |
| V0202/3-5      | 0,1       | 97                           | 61,7                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 0,6     | 8,1           |
| V0202/4-1      | 0,1       | 90                           | 58,0                        | 3                            | 100               | 4,47                        | 0,5     | 4,8           |

Schon bei nur 9 mm Katalysatorschüttung werden mit einer stöchiometrischen Menge an Wasserstoff ( $N_{H_2} = 1,0$ ) fast 85 % des Enyls umgesetzt. Die Verweilzeit beträgt dabei kaum vier Sekunden. Hier wird deutlich, daß mit dem vorhandenen Aufbau die Reaktion zu schnell abgeschlossen wird, um geringe Umsätze für die kinetischen Messungen zu realisieren. Beachtet werden muß, daß eine ideale Trickle Bed (engl. für Rieselbett) Katalysatorschüttung ein Höhe zu Durchmesser-Verhältnis von 15:1 besitzen und die Partikelgröße dabei höchstens ein Zehntel des Reaktordurchmessers ausmachen sollte [ULL-01]. In Abbildung 4-26 ist der Umsatz gegen die Verweilzeit aufgetragen. Dabei wurde zwischen den mittleren Reaktortemperaturen und den Wasserstoff/Enyl-Verhältnissen unterschieden.

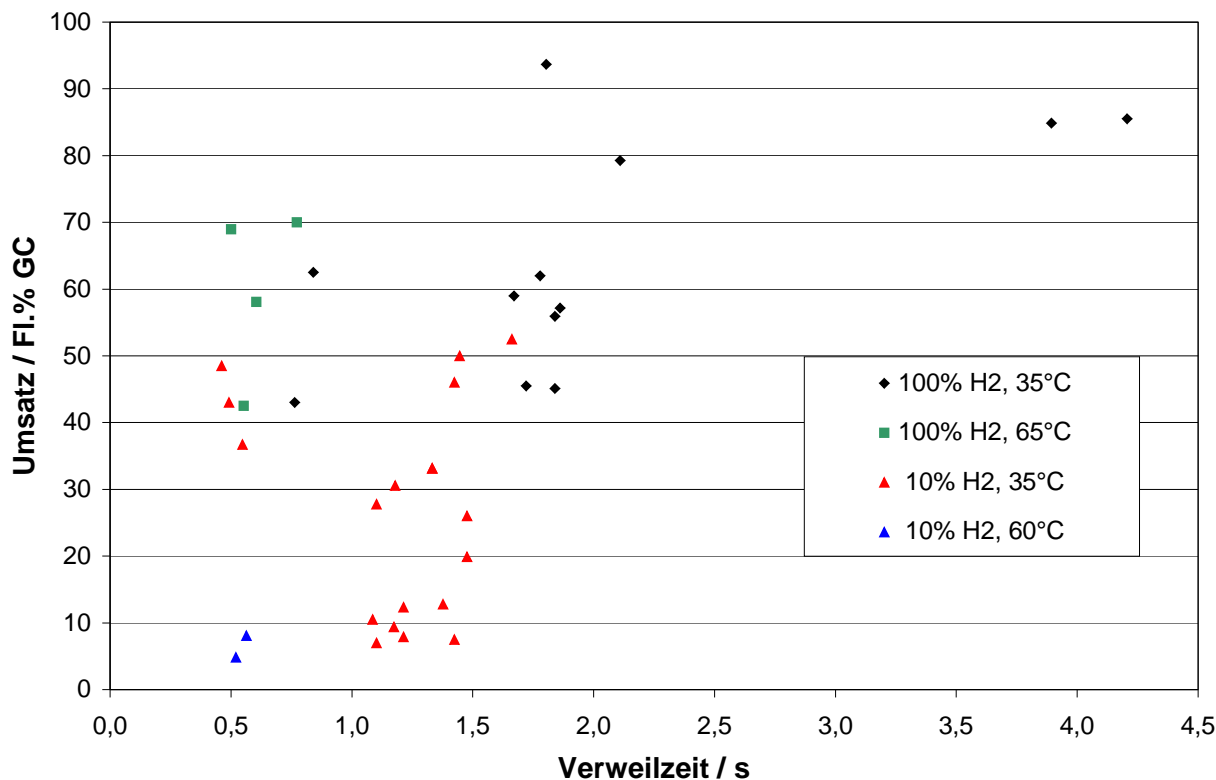


Abbildung 4-26 Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit.

Abbildung 4-26 zeigt, daß sich leider durch diese Versuche keine auswertbare Kurve ergibt. Bei nur 10 % Wasserstoffzugabe werden trotzdem bis zu 50% Umsatz erzielt (V0201/5-1, s. Tabelle 4-20). Die Wasserstoffdosierung (**3**) konnte trotz Einbau eines Druckminderers und einer kleineren Schleife (100 µm), gründlicher Reinigung und Dichtigkeitsprüfung nicht genügend verbessert werden. Möglicherweise arbeitet auch die HPLC-Pumpe (**20**) nicht exakt genug, obwohl deren Genauigkeit über Ansaugen aus einem Meßzylinder ebenfalls überprüft wurde.

Trotz der Streuung der Ergebnisse zeigt sich erwartungsgemäß eine Steigerung des Umsatzes bei längeren Verweilzeiten. Bei höheren Temperaturen sinkt der Umsatz, was auf die leicht reduzierte Verweilzeit zurückzuführen ist. Obwohl die Einstellung des Fluidstroms über den Flowmeter konstant war, wird durch die geringere Dichte des Reaktionsmediums bei höherer Temperatur die Verweilzeit auf dem Katalysatorbett etwas verkürzt. Zusätzlich verringert sich mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit des Edukts (s. Abbildung 4-1), das im Kohlendioxid wahrscheinlich Tröpfchen bildet und den Katalysator nicht mehr vollständig benetzt.

#### 4.4.4 Fehlerbetrachtung

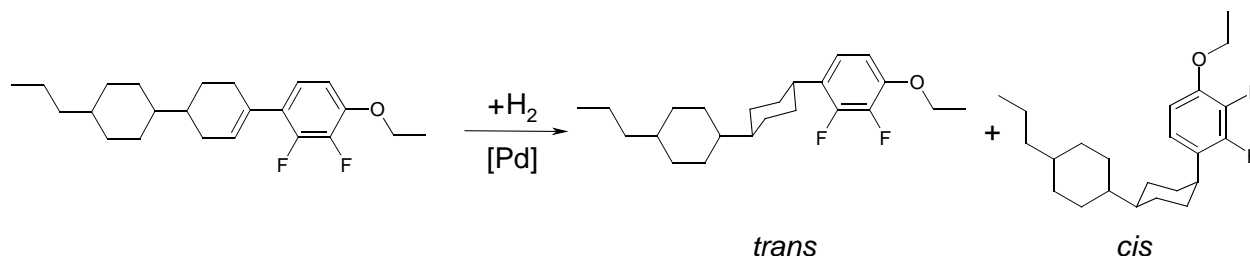
Die NWA-Anlage ist in ihrer bestehenden Form nicht geeignet, um kinetische Messungen durchzuführen. Wasserstoff- und Eduktdosierung sind zu ungenau, die Verweilzeit kann nicht auf weniger als eine Sekunde eingestellt werden. Bei dem kleinen Katalysatorbett von 3 mm Höhe ist ein ausreichender Kontakt zwischen Edukt und Edelmetall nicht mehr gewährleistet, Effekte wie Randgängigkeit überlagern die Reaktion. Die Voraussetzungen für ein Trickle Bed sind bei dieser kleinen Betthöhe nicht mehr gegeben.

Der Druck in der Anlage und damit verbunden der Kohlendioxidstrom kann ebenfalls nicht exakt kontrolliert werden. Die Tabellen im Anhang zeigen Schwankungen des Drucks im Mittel um 10 bar, der Austrag über den Flowmeter variiert um 20 mm, alleine dadurch ergibt sich eine Änderung der Verweilzeit um 0,3 Sekunden, das sind bei diesen kleinen Verweilzeiten im Bereich einer Sekunde 30 Prozent der Katalysatorkontaktzeit.

Nötig wäre der Einbau eines exakten Druckminderers vor das Wasserstoffdosiergerät und/oder eine genauere Wasserstoffdosierung und Messung. Zusätzlich ist eine genaue Flußmessung des  $\text{CO}_2$  unter Reaktionsbedingungen erforderlich.

## 4.5 Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl

Auch bei dieser Flüssigkristallstufe entstehen bei der Hydrierung die beiden möglichen Diastereomere (s. Gleichung 4-11).



Gleichung 4-11 Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl.

### 4.5.1 Kontinuierliche Hydrierung und Versprühung

Erste Versuche zeigten, wie wichtig es ist, die Anlage mindestens 30 Minuten ohne Produktaustrag zu betreiben, um Stationarität des Kohlendioxidstroms und aller Temperaturen zu gewährleisten.

Zu Beginn der reinen CO<sub>2</sub>-Versprühung kühlte die Luft im Abscheider teilweise auf knapp unter 0 °C ab. Dadurch beschlug der Abscheider von außen mit Kondenswasser, so daß eine Luftheizung angebracht werden mußte. Der Vakuumpumpe in der Autoklavenzelle mußte erst Gelegenheit gegeben werden, den Abscheider vollständig zu evakuieren (-800 mbar), sonst stieg der Überdruck im Abscheider auf über 1 bar an. Unter stationären Bedingungen betrug der Differenzdruck im Abscheider -200 bis +600 mbar.

Nach ca. 30 Minuten Produktaustrag war die Abscheiderwand mit einer weißen Flüssigkristallschicht bedeckt und konnte nicht mehr eingesehen werden. Der Versuch konnte bis zu vier Stunden verstopfungsfrei weitergeführt werden.

Die komplette Versuchsreihe wurde mit einer Katalysatorschüttung durchgeführt (2,5 g Deloxan®, 130 mm Schüttung) (s. Tabelle 4-21). Weitergehende Tabellen sind im Anhang aufgeführt. Der Katalysator zeigte über die 12 Tage keinen Aktivitätsverlust, es wurden immer 100% Umsatz erzielt. Die ersten Versuche wurden mit sehr hohen Wasserstoffüberschüssen durchgeführt ( $N_{H_2} = 1000$ ). Da die Auflösung des Enyls im Sättiger stattfand und die Lösung erst im Mischer mit Wasserstoff zusammengeführt wurde, konnte die Löslichkeit des Enyls hierdurch nicht beeinträchtigt werden. Die Löslichkeit des Produkts ist zwar von der Wasserstoffkonzentration abhängig, aber das

Produkt löst sich unter gleichen Bedingungen doppelt so gut wie das Edukt (s. Abbildung 4-12, S. 97), so daß nicht davon auszugehen war, daß das Produkt im Reaktor ausfällt. Nach Bestätigung eines vollständigen Umsatzes wurde der Überschuß reduziert (s. Tabelle 4-23).

Tabelle 4-21 Katalysatorschüttung.

| Katalysator | Masse / g | Betthöhe / mm |
|-------------|-----------|---------------|
| Deloxan®    | 2,5       | 130           |

Tabelle 4-23 Versuchsparameter kontinuierliche CCPO-enyl-Hydrierung.

| Versuchsnummer | Enyl / g | PI 10 / bar | $N_{H_2}$ | Düse / $\mu\text{m}$ |
|----------------|----------|-------------|-----------|----------------------|
| VF0109/3       | 1,2      | 100         | 1000      | 100                  |
| VF0109/4       | "        | 100         | 1000      | 100                  |
| VF0109/5       | "        | 100         | 1000      | 100                  |
| VF0109/6       | "        | 100         | 100       | 100                  |
| VF0109/7       | 1,3      | 150         | 500       | 100                  |
| VF0110/1       | "        | 150         | 50        | 100                  |
| VF0110/2       | "        | 100         | 130       | 100                  |
| VF0110/3       | "        | 120         | 100       | 100                  |
| VF0110/4       | 1,0      | 140         | 70        | 60                   |
| VF0110/5       | 2,2      | 140         | 70        | 60                   |
| VF0110/6       | "        | 140         | 35        | 60                   |

Da das Flowmeter hier durch die Vakuumpumpe überbrückt wurde, mußte der Kohlendioxid-Austrag aus der Flüssigkristallausbeute und der Löslichkeit der Vorstufe bei Extraktionsbedingungen im Sättiger abgeschätzt werden. Die Produktausbeute wurde zurückgewogen und über die Versuchsdauer der Flüssigkristallmassenstrom bestimmt. Der Flüssigkristallstrom war bei den Versprühungen über die 60 und die 100  $\mu\text{m}$  Düse gleich. Die Werte finden sich in Tabelle 4-24.

Tabelle 4-24 Massenströme Düsenversprühung.

| $\dot{m}_{LC} / \text{mg h}^{-1}$ | $\dot{n}_{LC} / \text{mmol min}^{-1}$ | Löslichkeit CCPO-enyl<br>(100 bar, 40 °C) / % (g/g) | $\dot{m}_{CO_2} / \text{g h}^{-1}$ | $\dot{m}_{CO_2} / \text{g min}^{-1}$ |
|-----------------------------------|---------------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|
| 250-300                           | 0,014                                 | 0,07  | 420                                | 7                                    |

Der Kohlendioxidaustrag lag mit 7 g/min höher als bei den Versuchen mit flüssigem Produktaustrag (3,6 – 4,4 g/min). Bei den kinetischen Messungen wurden auch größere Flüsse realisiert (8,8 g/min). Die gemittelten Temperaturen (Reaktorein- und ausgang, ebenso Sättigerein- und ausgang) und die daraus über die Kohlendioxidichte berechneten Verweilzeiten finden sich in Tabelle 4-24.

Tabelle 4-25 Verweilzeiten der kontinuierlichen Feststoffhydrierung.

| Versuchsnummer | $p_{\text{mittel}} / \text{bar}$ | $T_{\text{mittel}} / ^\circ\text{C}$<br>Reaktor | $T_{\text{mittel}} / ^\circ\text{C}$<br>Sättiger | VWZ / s |
|----------------|----------------------------------|---|--|---------|
| VF0109/3       | 110                              | 45  | 43   | 29      |
| VF0109/4       | 110                              | 45  | 43   | 29      |
| VF0109/5       | 105                              | 55  | 39   | 29      |
| VF0109/6       | 116                              | 46  | 38   | 36      |
| VF0109/7       | 148                              | 43  | 39   | 43      |
| VF0110/1       | 170                              | 45  | 41   | 45      |
| VF0110/2       | 103                              | 52  | 41   | 23      |
| VF0110/3       | 113                              | 39  | 41   | 41      |
| VF0110/4       | 135                              | 44  | 36   | 42      |
| VF0110/5       | 145                              | 42  | 43   | 42      |
| VF0110/6       | 142                              | 47  | 41   | 42      |

Auch bei den Versuchen zur Feststoffhydrierung wurden Verweilzeiten unter einer Minute eingehalten (23 bis 45 Sekunden). Der Kohlendioxidstrom war zwar größer als bei den PCH-Umsetzungen, das Katalysatorbett aber höher, wodurch wieder ähnliche Kontaktzeiten erreicht wurden.



#### 4.5.1.1 Partikelgröße

Aus allen Versuchen resultierte ein farbloses, feines, voluminöses Pulver, das in der Zentralen Analytik bei Merck auf seine Partikelgröße hin untersucht wurde. Die Korngrößenverteilung des Produkts bei Versprühung über verschiedene Düsen (60 bzw. 100  $\mu\text{m}$ ) wurde mit Hilfe von Laserbeugung bestimmt. Die Partikeldurchmesser mit ihrer relativen Häufigkeit sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

##### Korngrößenverteilung, 100 $\mu\text{m}$ Düse, VF0109/4

Die Bedingungen dieses Versuchs sind in Tabelle 4-26 festgehalten.

Tabelle 4-26 VF0109/4.

| Versuchs-<br>nummer | PI 10<br>/ bar | PIC6<br>/ bar | $N_{H_2}$ | $p_{H_2}$<br>/ bar | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | TIC16 | Düsen-<br>öffnung / $\mu\text{m}$ |
|---------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|------|------|-------|-------|-----------------------------------|
| VF0109/4            | 100            | 160           | 1000      | 10                 | 80   | 80   | 80   | 80    | 80    | 100                               |

Die Laserbeugung gibt die Verteilung der Partikelgrößen und deren Streuung an (s. Abbildung 4-28). Für viele Anwendungen sind schmale Korngrößenverteilungen von Vorteil, ebenso wie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. D steht für den Durchmesser, die Zahlen in Klammern geben die relative Häufigkeit des entsprechenden Partikeldurchmessers an. D(0,05): 0,97  $\mu\text{m}$  bedeutet demnach, daß 0,05 % der Partikel kleiner oder gleich 0,97  $\mu\text{m}$  sind.

D(0,05): 0,97 $\mu$ m D(0,10): 1,43 $\mu$ m D(0,50): 4,10 $\mu$ m D(0,90): 9,57 $\mu$ m D(0,95): 11,88 $\mu$ m

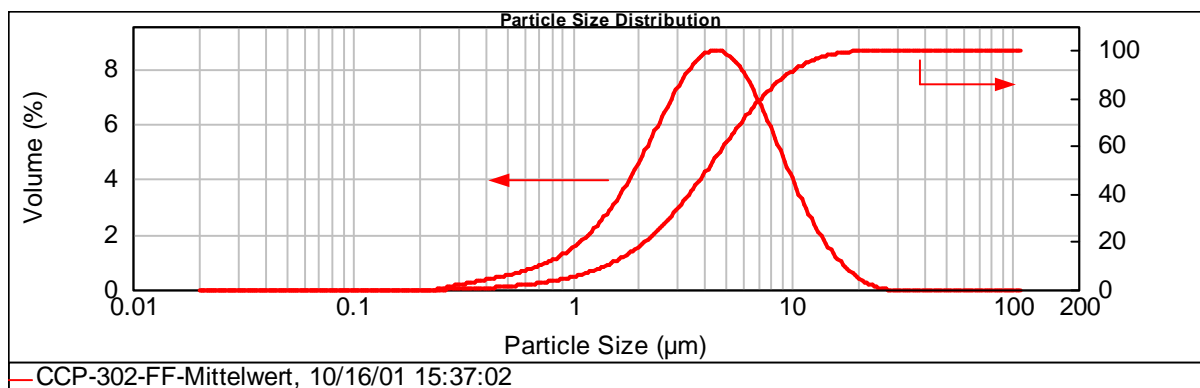


Abbildung 4-27 Korngrößenverteilung nach Versprühung über 100  $\mu$ m Düse (VF0109/4), linke Kurve: relative Häufigkeit der Partikelgröße, rechts: die Summe aller Teilchen.

Die mittlere Korngröße liegt bei 4,1  $\mu$ m, 95 % aller Partikel sind kleiner als 12  $\mu$ m. Es gibt auch einen geringen Anteil an Partikeln mit Größen unter einem Mikrometer. Bei so kleinen Durchmessern wird die Laserbeugungsmethode allerdings ungenau.

#### Korngrößenverteilung, 100 $\mu$ m Düse, VF0105/5

Dieser Versuch lief unter exakt den gleichen Bedingungen wie der vorhergehende, um die Ergebnisse der Partikelgrößenmessung direkt vergleichen zu können.

Tabelle 4-27 VF0109/5.

| Versuchs-<br>nummer | PI 10<br>/ bar | PIC6<br>/ bar | $N_{H_2}$ | $p_{H_2}$<br>/ bar | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | TIC16 | Düsen-<br>öffnung / $\mu$ m |
|---------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|------|------|-------|-------|-----------------------------|
| VF0109/5            | 100            | 160           | 1000      | 10                 | 80   | 80   | 80   | 80    | 80    | 100                         |

Wieder zeigt Abbildung 4-28 die Streuung der Partikelgröße. Es ergibt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei VF0109/4.

D(0,05): 0,80µm D(0,10): 1,06µm D(0,50): 2,99µm D(0,90): 8,74µm D(0,95): 12,73µm

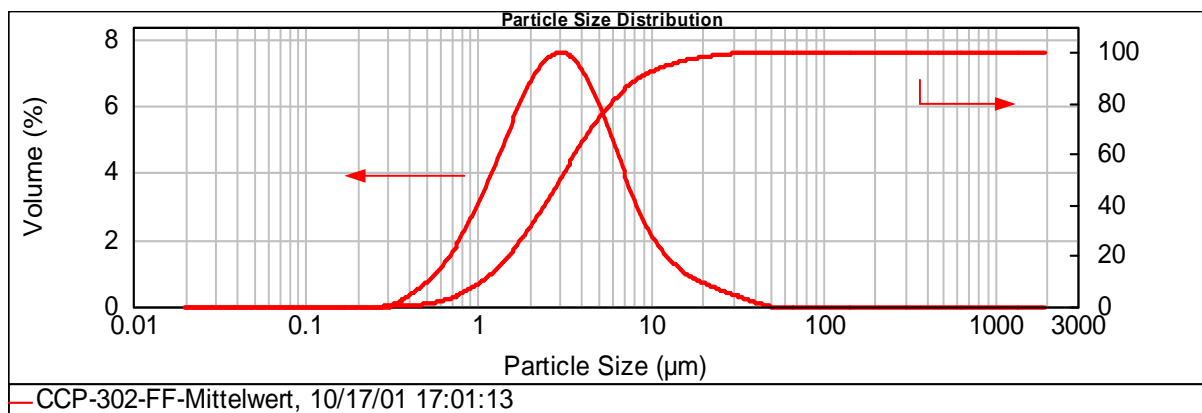


Abbildung 4-28 Korngrößenverteilung nach Versprühung über 100 µm Düse (VF0109/5), linke Kurve: relative Häufigkeit der Partikelgröße, rechts: die Summe aller Teilchen.

Bei der Wiederholung des Versuchs liegt bei dieser Probe die mittlere Partikelgröße bei nur knapp 3 µm, alle Teilchen sind kleiner als 13 µm. Die Verteilungskurve sieht sehr ähnlich aus, ein Unterschied von einem Mikrometer in mittleren Partikeldurchmesser liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit und zeigt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

#### Korngrößenverteilung, 60 µm Düse, VF0110/5

Bei den Versuchen mit der 60 µm Düse wurde der Druck auf 140 bar erhöht, um ungefähr den gleichen Produktaustrag zu erhalten wie bei den Versuchen mit der größeren Düse. Bei einem Druck von nur 100 bar war kein Produktaustrag erkennbar. Alle Heizungen wurden auf die gleichen Temperaturen eingeregelt, der Wasserstoffüberschuß wurde jedoch erheblich reduziert ( $N_{H_2} = 70$ ).

Tabelle 4-28 VF0110/5.

| Versuchs-<br>nummer | PI 10<br>/ bar | PIC6<br>/ bar | $N_{H_2}$ | $p_{H_2}$<br>/ bar | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | TIC16 | Düsen-<br>öffnung / µm |
|---------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|------|------|-------|-------|------------------------|
| VF0110/5            | 140            | 180           | 70        | 0,7                | 80   | 80   | 80   | 80    | 100   | 60                     |

Abbildung 4-29 enthält das Ergebnis der Laserbeugung des CCP-3O2FF-Pulvers, das über die 60 µm Düse versprüht wurde.

D(0,05): 1,14µm   D(0,10): 1,94µm   D(0,50): 7,23µm   D(0,90): 16,14µm   D(0,95): 19,25µm

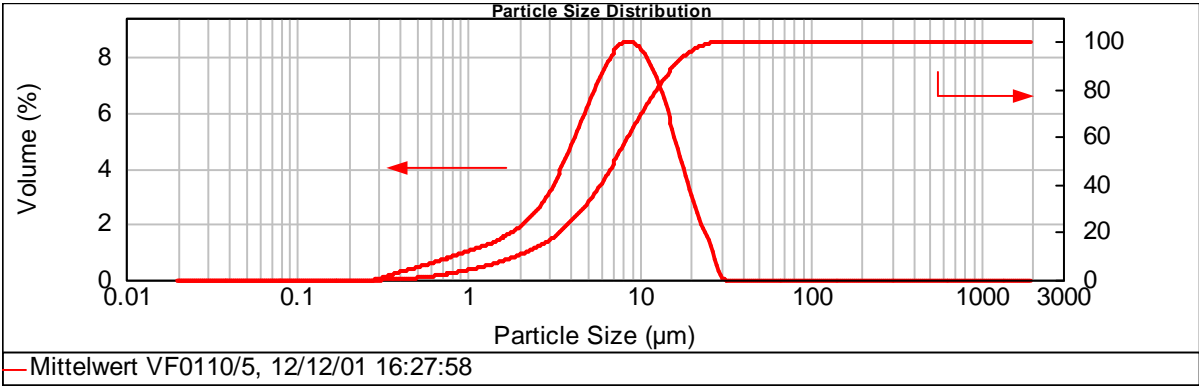


Abbildung 4-29 Korngrößenverteilung nach Versprühung über 60 µm Düse (VF0110/5), linke Kurve: relative Häufigkeit der Partikelgröße, rechts: die Summe aller Teilchen.

Die mittlere Partikelgröße liegt hier etwas höher, bei 7 µm. Mit kleinerer Düsenaustrittsöffnung werden größere Teilchen erhalten. Die Verteilungskurve steigt im Bereich bis 2 µm weniger steil an und fällt bei größeren Partikeldurchmessern steiler ab als bei der Produktanalyse der Versprühung über die 100 µm Düse. 95 Prozent der Teilchen sind kleiner als 19,3 µm.

**Korngrößenverteilung, 60 µm Düse, VF0110/6**

Wieder wurden identische Versuchsparameter für eine Vergleichsmessung (s. Tabelle 4-29) eingehalten. Der Wasserstoffüberschuß wurde nochmals reduziert.

Tabelle 4-29 VF0110/6.

| Versuchs-<br>nummer | PI 10<br>/ bar | PIC6<br>/ bar | $N_{H_2}$ | $p_{H_2}$<br>/ bar | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | TIC16 | Düsen-<br>öffnung / µm |
|---------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|------|------|-------|-------|------------------------|
| VF0110/6            | 140            | 160           | 35        | 0,7                | 80   | 80   | 80   | 80    | 100   | 60                     |

Abbildung 4-30 zeigt, daß ebenfalls sehr ähnliche Ergebnisse erhalten werden.

D(0,05): 0,98 $\mu$ m D(0,10): 1,61 $\mu$ m D(0,50): 5,85 $\mu$ m D(0,90): 12,95 $\mu$ m D(0,95): 15,72 $\mu$ m

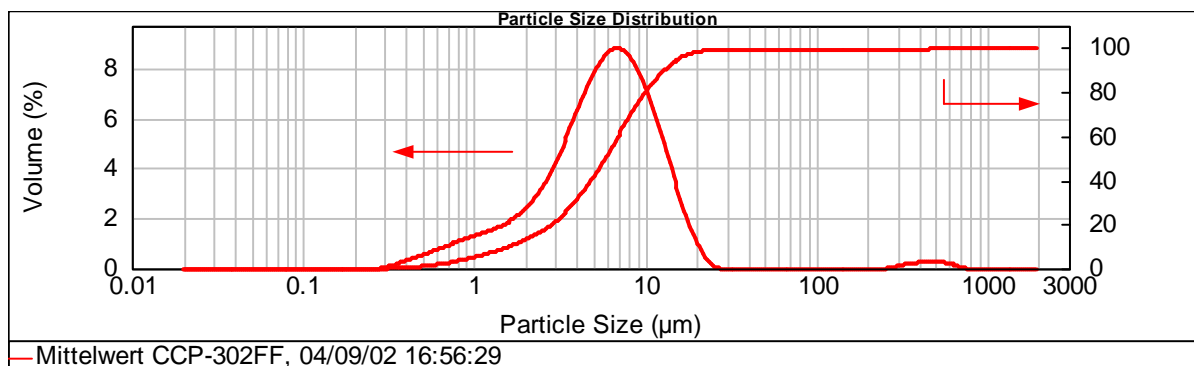


Abbildung 4-30 Korngrößenverteilung nach Versprühung über 60  $\mu$ m Düse (VF0110/6), linke Kurve: relative Häufigkeit der Partikelgröße, rechts: die Summe aller Teilchen.

Bei der Vergleichsmessung mit der 60  $\mu$ m Düse sind 50 % der Teilchen kleiner als 6  $\mu$ m, also erneut größer als bei der Versprühung über die 100  $\mu$ m Düse. Der Kurvenverlauf gleicht der Messung VF0110/5.

#### 4.5.1.2 Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung

Aus allen Versprühungsversuchen resultierten Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern. Die Korngröße wird bei Benutzung der größeren Düse etwas kleiner. Diese Beobachtung kann bei RESS-Prozessen oft gemacht werden: Bei größerer Düsenöffnung kann in einer bestimmten Zeit mehr Gas entweichen. Durch den schnelleren Massenstrom reduziert sich die Verweilzeit in der Düse bei gleichbleibenden Versuchsparametern (Druck, Temperatur). Die Lösung wird noch schneller entspannt und abgekühlt und dadurch übersättigt. Damit steigt die Keimbildungswahrscheinlichkeit, es entstehen mehr Partikel, die wegen der gleichen Gesamtmasse (beschränkt durch die Löslichkeit in Kohlendioxid) kleiner sind. Selbst die Erhöhung des Drucks von 100 auf 140 bar bei den Experimenten mit der kleineren Düse konnte diesem Effekt nicht entgegenwirken. Bei dem höheren Druck steigt zwar die Löslichkeit des Flüssigkristalls, dennoch kann über die kleinere Düsenöffnung nicht in gleichem Maße Kohlendioxidlösung entweichen. Das zeigte sich auch in der Beobachtung, daß bei 100 bar noch kein Produktaustrag erkennbar war.

### 4.5.2 Vergleich Batch/NWA-Anlage

Die feste Flüssigkristallvorstufe wurde ebenfalls konventionell hydriert und die Ergebnisse mit denen aus der kontinuierlichen Hydrierung in überkritischem Kohlendioxid verglichen (s. Tabelle 4-30). Hier ist zwischen den Palladiumträgern Kohle und Polysiloxan wieder nur ein geringer Unterschied der *cis/trans*-Selektivität bei verschiedenem Druck und Lösungsmittel festzustellen (39 bzw. 46 % *trans*-Ausbeute). Mit angesäuertem Raney-Nickel erhält man 77 % *trans*-CCP-3O3FF. Das sind fast 20 % mehr als bei Ansätzen mit PCH-3H.F.F-enyl bei gleichen Bedingungen. Der Einsatz von Raney-Nickel zeigt also eine enorme Steigerung der *trans*-Selektivität, während das *cis/trans*-Verhältnis mit Palladium-Kontakten dem des PCHs entspricht.

*Tabelle 4-30 trans-Anteil im CCP-3O2FF in HPLC Flächenprozent unter verschiedenen Hydrierbedingungen.*

| Versuchs-nummer | Druck         | Lösungsmittel       | Katalysator      | HPLC %<br>(Fl./Fl.) <i>trans</i> |
|-----------------|---------------|---------------------|------------------|----------------------------------|
| SV0108/1        | eigen         | Tetrahydrofuran     | Pd-C-5%, wf      | <b>39</b>                        |
| NBV0108/2       | 5 bar         | Essigester/Methanol | RaNi, angesäuert | <b>77</b>                        |
| VF0109/5        | 100 bar (NWA) | Kohlendioxid        | Deloxan          | <b>46</b>                        |

Die geringe Verweilzeit bei den kontinuierlichen Versuchen (s. Tabelle 4-23) wirkt sich erneut nicht negativ auf die *trans*-Ausbeute aus.

## 4.6 Kontinuierliche Hydrierung von Jojobaöl

Mit dem Naturstoff Jojobaöl sollte die Übertragbarkeit der Ergebnisse des integrierten Systems Hydrierung/Versprühung auf nicht-flüssigkristalline Systeme gezeigt werden.

Die NWA-Anlage wurde nach den Versuchen mit CCP-3O3FF-enyl mit Tetrahydrofuran gespült und mit Kohlendioxid getrocknet, die 100 µm Düse im Ultraschall-Bad gereinigt. Der Katalysator wurde nicht ausgetauscht, die 2,5 g Deloxan® verblieben im Reaktor (s. Tabelle 4-21).

*Tabelle 4-31 Versuchsparemeter Jojobaölhydrierung.*

| Versuchsnummer | Öl / ml min <sup>-1</sup> | PI 10 / bar | PIC6/ bar | Temp. / °C | Düse / µm | VWZ / s |
|----------------|---------------------------|-------------|-----------|------------|-----------|---------|
| VF0110/7       | 0,1                       | 110         | 180       | 64         | 100       | 27      |
| VF0110/8       | 0,1                       | 200         | 250       | 49         | 60        | 38      |
| VF0110/9       | 0,1                       | 205         | 250       | 60         | 80        | 40      |
| VF0110/10      | 1,0                       | 110         | 250       | 64         | 100       | 27      |
| VF0110/11      | *                         | 128         | 250       | 50         | 100       | n. f.   |

\* Öldosierung unregelmäßig (40 ml vorgelegt)

n. f. nicht feststellbar

Obwohl sich Jojobaöl in Kohlendioxid fast gar nicht löst (Kapitel 4.1.2.7, S. 99), konnte mit dem bestehenden Aufbau vollständiger Umsatz erreicht werden (erkennbar an der weißen Farbe und der festen Konsistenz). Dabei wurden verschiedene Jojobaölkonzentrationen in Kohlendioxid bei 100 bis 200 bar realisiert. Bei den Versuchen VF0110/7-10 wurde über die HPLC-Pumpe kontinuierlich Öl gefördert, bei VF0110/11 die Anlage mit Öl gefüllt und über Kohlendioxid nur der Druck konstant gehalten.

Es wurde mit hohen Wasserstoffkonzentrationen gearbeitet. Der eigentliche Wasserstoffbedarf ist nicht bekannt, da Jojobaöl keine einheitliche Verbindung sondern ein Substanzgemisch darstellt. Da sich weder Edukt noch Produkt nennenswert in Kohlendioxid lösen, war eine mögliche Verschlechterung der Löslichkeit durch die Dichteverringerng bei Wasserstoffzugabe unerheblich.

Es war auch möglich, reines Öl kontinuierlich umzusetzen, das mit wenig Kohlendioxid aus der Apparatur gepreßt wurde (VF0110/11). Zur Abscheidung über die 100 µm Düse muß die Druckdifferenz zwischen Reaktor und Abscheider mindestens 50, besser noch 100 bar betragen. Daher wurde nicht vollständig auf Kohlendioxid verzichtet. Von diesem Produkt wurde die Korngrößenverteilung bestimmt (s. Abbildung 4-31). Allerdings war das erhaltene Jojobawachs nicht homogen: Das feste, wachsartige Produkt tropfte teilweise flüssig von der Düse und erstarrte auf dem Filter zu einer Stalagmite, die größere Menge jedoch wurde versprüht und fiel als rieselfähiges Pulver an. Wahrscheinlich kühlte das Gemisch durch die große enthaltene Menge an Wachs nicht schnell genug ab, daher wurde das Wachs nicht gleich fest und versprüht, sondern hatte Zeit, größere Tropfen zu bilden, die auf den Filter fielen. Das restliche pulverförmige Produkt hat erhebliche Vorteile gegenüber dem aus einem AK-Versuch erhaltenen. Letzteres ist immer leicht grau gefärbt durch geringe Mengen nicht abgetrennter Palladiumkohle, außerdem erstarrt das Wachs sofort bei Temperaturen unterhalb 80 °C zu einem festen Klumpen, der nur mit einem Spatel mühsam aus einer Probenflasche entfernt werden kann und für kosmetische Anwendungen in einer weiteren Stufe granuliert werden müßte.

Um einen verstopfungsfreien Austrag zu gewährleisten, muß das Produkt bis zur Versprühung flüssig gehalten werden. Gegenüber Hydrierungen in konventionellen Lösungsmitteln kann die Temperatur des Austrags wegen der hohen Schmelzpunktserniedrigung um 20 °C gesenkt werden. Bei der kontinuierlichen Reaktion kann durch den hohen Durchsatz und die niedrigere Temperatur eine erhebliche Heizleistung eingespart werden.

In Tabelle 4-32 sind die Versuchsparameter beim diskontinuierlichen Jojobaöleintrag zusammengefaßt.

Tabelle 4-32 VF0110/11.

| Versuchs-<br>nummer | PI 10<br>/ bar | PIC6<br>/ bar | $N_{H_2}$ | $p_{H_2}$<br>/ bar | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | TIC16 | Düsen-<br>öffnung / µm |
|---------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------|------|------|------|-------|-------|------------------------|
| VF0110/11           | 130            | 250           | ?         | 18                 | 100  | -    | -    | 100   | 100   | 100                    |



Abbildung 4-31 zeigt das Ergebnis der Korngrößenverteilungsmessung.

$D(0,05)$ : 1,24  $\mu\text{m}$     $D(0,10)$ : 2,27  $\mu\text{m}$     $D(0,50)$ : 19,12  $\mu\text{m}$     $D(0,90)$ : 49,27  $\mu\text{m}$     $D(0,95)$ : 58,46  $\mu\text{m}$

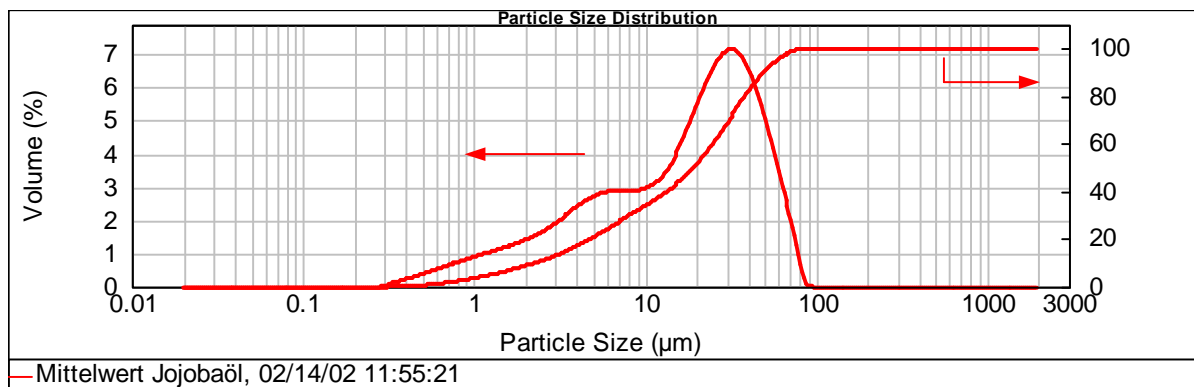


Abbildung 4-31 Korngrößenverteilung Jojobawachs nach Versprühung über 100  $\mu\text{m}$  Düse (VF0110/11), linke Kurve: relative Häufigkeit der Partikelgröße, rechts: die Summe aller Teilchen.

Die Wachspartikel waren sehr stark agglomeriert, daher mußte die Probe vor und während der Messung mit Ultraschall behandelt werden.

Es zeigt sich eine mittlere Korngröße von 20  $\mu\text{m}$ . Allerdings weist der Sattel zwischen 7 und 10  $\mu\text{m}$  darauf hin, daß sich – möglicherweise durch die Ultraschallbehandlung - einige kleinere Partikel gebildet haben. Die Sattelfläche könnte auch auf eine Verunreinigung der Jojobaölprobe mit Flüssigkristall hindeuten.

Natürlich könnte das Öl auch ohne Zugabe von Lösungsmittel bei Temperaturen über 80 °C am Festbettkatalysator hydriert werden. Daraus ergäben sich allerdings einige Nachteile. Bei geringer Konzentration des Öls in Kohlendioxid war es schon nicht möglich, das gesamte entstehende Wachs zu versprühen, sondern es entstand zusätzlich ein festes Gebilde im Abscheider. Der Anteil an nicht fein versprühtem Öl wird bei völligem Verzicht auf Kohlendioxid größer werden, weil sich das Wachs nicht mehr schnell genug abkühlen kann (fehlende Verdampfungsenthalpie des Fluids). Außerdem wäre die Viskosität des puren Öls bzw. Wachses höher. Der Druck müßte weiter erhöht werden, um den gleichen Produktaustrag zu erreichen. Weiterhin unterstützt der große Joule-Thompson-Effekt des Kohlendioxids die schnelle Erstarrung und feine Partikelbildung und sorgt für eine Verdünnung und kontinuierlichen Austrag des nicht umgesetzten Wasserstoffs aus dem Abscheider, so daß sich dieser nicht anreichern kann.

## 5 Vergrößerung und Kreislaufführung

### 5.1 Einleitung

Um eine Anlage zur kontinuierlichen Hydrierung wirtschaftlich und ökologisch zu betreiben, müssen beim Scale up folgende Änderungen berücksichtigt werden. Aus ökonomischen Gründen muß das komprimierte Kohlendioxid im Kreis geführt werden. Zuvor muß durch Filtration und Reinigung des Kohlendioxids sicher gestellt werden, daß keine Produktpartikel aus dem Abscheider in den Kompressor gelangen. Es ist wegen der dabei entstehenden riesigen Gasmengen nicht sinnvoll, das Kohlendioxid beim Versprühen bis auf Umgebungsdruck zu entspannen. Besser ist eine teilweise Expansion auf einen Druck, bei dem sich das gelöste Produkt bereits vollständig abscheidet, das Kohlendioxid aber weiterhin flüssig bleibt (Kenntnis der Phasengleichgewichte). Dabei bleibt zu klären, wie Düse und Abscheider ausgelegt werden müssen, um einen konstanten Überdruck zu gewährleisten.

Zusätzlich muß der nicht umgesetzte Wasserstoff aus dem Kreislauf genommen werden (Purge), damit das sich akkumulierende Gas die Funktion der Pumpen nicht beeinträchtigt. Bei Betrieb elektrischer Heizungen in Gegenwart von brennbaren Gasen müssen elektrostatische Aufladungen verhindert werden.

### 5.2 Fließschema

Das Fließschema der bestehenden Anlage ist in Abbildung 5-1 vereinfacht dargestellt.

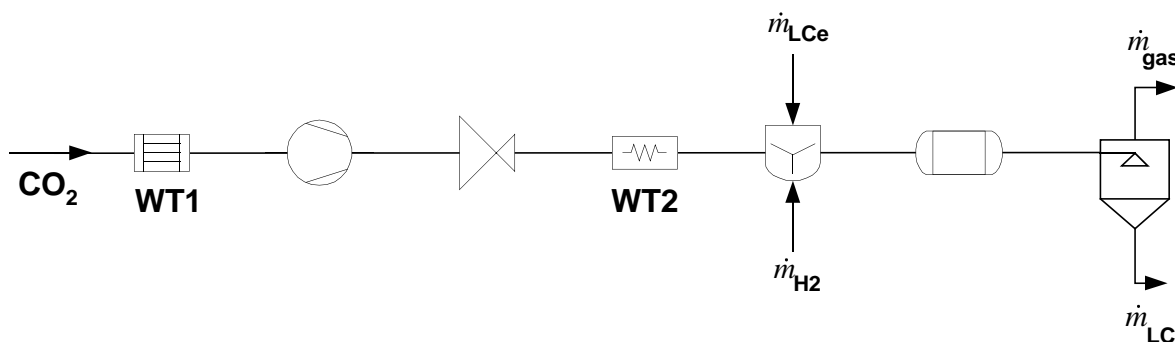


Abbildung 5-1 Vereinfachtes Fließschema der NWA-Anlage.

### 5.3 Scale up Faktor

Die Chargengröße der meisten Flüssigkristallvorstufen bewegt sich im Bereich 50 bis 200 kg. Daher wurde bei den Berechnungen von 100 kg Bedarf pro Jahr ausgegangen, die in einer Woche ( $w \hat{=} 7 \cdot 24 \text{ h}$ ) produziert werden sollen. Die Anlage könnte mit einer Katalysatorschüttung nach Spülung mit einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran oder auch Kohlendioxid) für verschiedene Flüssigkristallenyle verwendet werden. Die kontinuierliche Reaktionsführung bringt den Vorteil, daß das Reaktorvolumen und die Katalysatormenge klein gehalten werden. Das verringert das Gefahrenpotential bei Hochdruckapparaturen.

$$\dot{m}_{LC} = 100 \text{ kg w}^{-1} \hat{=} 0,595 \text{ kg h}^{-1} \Rightarrow \dot{n}_{LC} = 1,6 \text{ mol h}^{-1}$$

*Gleichung 5-1 Massenstrom Flüssigkristallenyl bzw. hydriertes Flüssigkristall.*

Die knapp  $0,6 \text{ kg h}^{-1}$  sind 2000 mal mehr, als in der bestehenden NWA-Anlage mit einem Austrag von ca.  $300 \text{ mg h}^{-1}$  produziert werden können (s. Tabelle 4-23). Bei einer Löslichkeit des CCPO-enyls in Kohlendioxid von nur 0,1% (kg/kg) (bei 100 bar,  $40^\circ \text{C}$ ) ergibt sich ein sehr hoher Kohlendioxidverbrauch: Zur Umsetzung eines Kilos Flüssigkristalls wird eine Tonne Kohlendioxid benötigt.

$$\Rightarrow \dot{m}_{CO_2} = 595 \text{ kg h}^{-1} \hat{=} 100 \text{ to w}^{-1}$$

*Gleichung 5-2 Massenstrom Kohlendioxid.*

An dieser enormen Menge zeigt sich, daß das Lösungsmittel im Kreis gefahren werden muß!

Für jedes Mol Flüssigkristallenyl benötigt man ein Mol Wasserstoff zur Hydrierung. Zur Sicherheit sollte mit einem leichten Überschuß gearbeitet werden ( $N_{H_2} = 1-1,5$ ).

$$\dot{n}_{LC} = \dot{n}_{H_2} = 1,6 \text{ mol h}^{-1} \Rightarrow \dot{m}_{H_2} = 3,2 \text{ g h}^{-1}$$

*Gleichung 5-3 Massenstrom Wasserstoff.*

Diese geringe Masse könnte über ein Taktgerät, ähnlich dem an der NWA-Anlage zudosiert werden.

Der Kondensator bzw. Kompressor, der Sättiger, sowie der Abscheider und die Vakuumpumpe müssen ein Vielfaches des bisherigen Fluidvolumens bewältigen und entsprechend vergrößert werden.

Die Düsenöffnung hingegen kann nicht vergrößert werden, weil sonst der Druck im Reaktor zu stark abfallen würde. Also müßten mehrere Düsen parallel geschaltet werden.

Wenn Wasser im Produkt nicht stört, kann mit technischem Kohlendioxid gearbeitet werden. Ansonsten kann ein Trockenröhrchen zwischengeschaltet oder Kohlendioxid höherer Reinheit verwendet werden.

## 5.4 Entwurf einer Kreislaufführung

Denkbar wäre die Entspannung der Reaktionslösung in einen mit flüssigem Kohlendioxid (ca. 60 bar) gefüllten und gekühlten Druckbehälter, in dem sich aufgrund der geringen Temperatur (z. B. 10 °C) und des auftretenden Drucksprungs das Produkt vollständig abtrennt. Der Behälter würde über ein Überströmventil auf 60 bar gehalten; der Feststoff könnte kontinuierlich über einen Filter vom Kohlendioxid abgetrennt werden. Ein Schälmesser sorgt dafür, daß der Filter nicht verstopft und das Produkt über ein Bodenablaßventil aus einem Entspannungsgefäß entnommen werden kann. Das Fluid müßte mit einem Elektrofilter zusätzlich gereinigt werden, würde über einen Wärmetauscher weiter abgekühlt und durch eine Pumpe erneut dem Kompressor zugeführt. Berücksichtigt werden muß hierbei, daß der nicht umgesetzte Wasserstoff gasförmig aus der Düse austritt. Er muß im Entspannungsgefäß ausgasen und den Kreislauf verlassen, damit er sich nicht im Kompressor ansammeln kann.

Bei gleichem Düsendurchmesser müßte der Betriebsdruck auf ca. 150 bar erhöht werden, um die nötige Druckdifferenz vor und nach der Düse zu gewährleisten. Da die Löslichkeit der Flüssigkristallvorstufen mit dem Druck ansteigt, könnte dadurch ebenfalls der Durchsatz gesteigert werden. Die Düse muß nicht so stark geheizt werden wie bei vollständiger Entspannung, da weniger Verdampfungsenergie benötigt wird.

Ein mögliches Fließschema zeigt Abbildung 5-2:

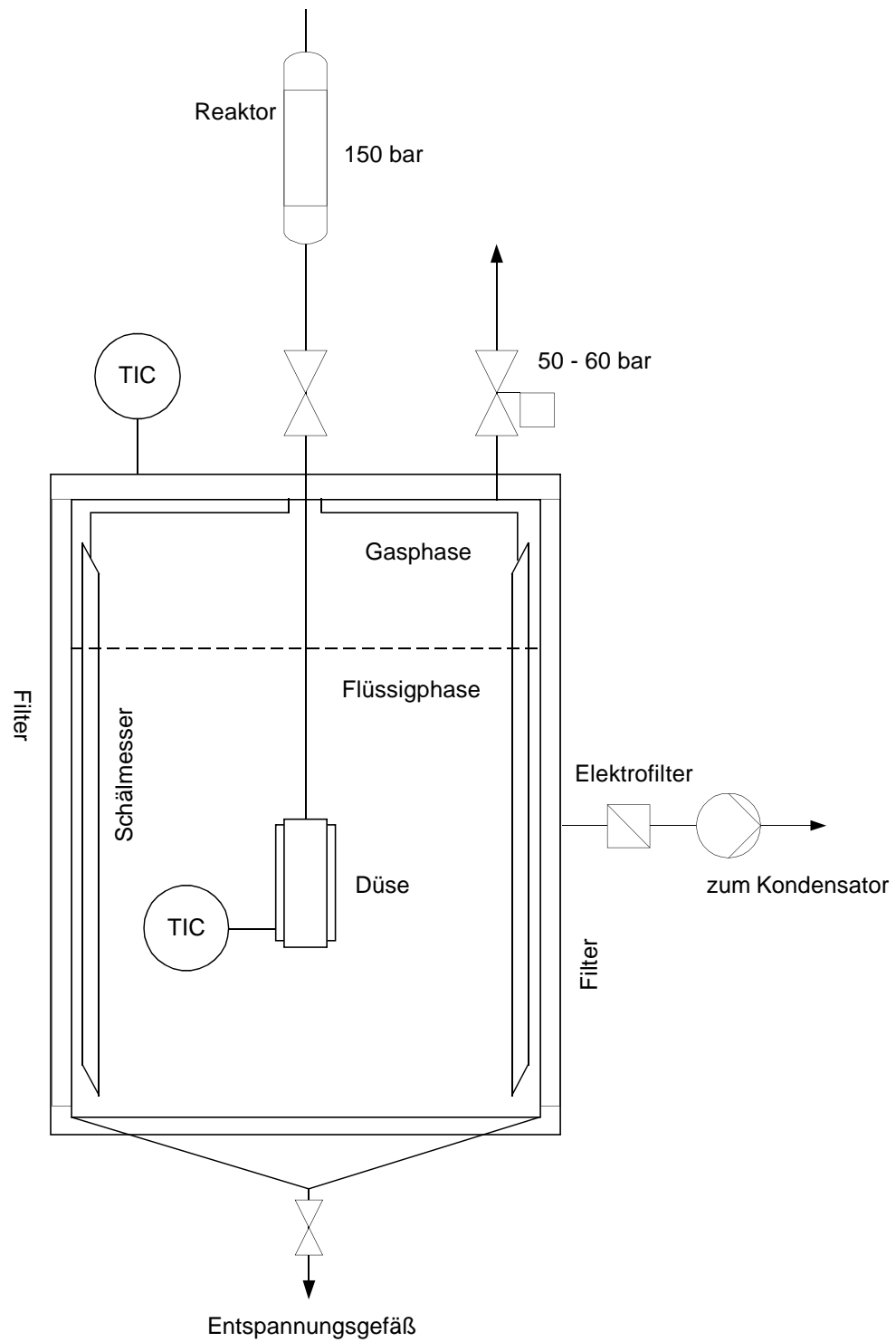


Abbildung 5-2 Versprühung in flüssiges Kohlendioxid.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die heterogen katalysierte Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen in überkritischen Fluiden untersucht. Wasserstoff löst sich in überkritischen Fluiden wie Kohlendioxid unbegrenzt, so daß Vorteile bei der Reaktionsführung zu erwarten sind, da der Stofftransport über die Phasengrenze Wasserstoff → Fluid entfällt.

Charakteristisch für eine Substanz mit flüssigkristallinen Eigenschaften (liquid crystal, LC) ist das Auftreten von Phasen, innerhalb derer die Substanz zwar flüssig vorliegt, jedoch eine höhere Ordnung besitzt als eine normale Flüssigkeit, da die Moleküle sich parallel zueinander an einer Vorzugsachse orientieren. Dadurch sind die physikalischen Eigenschaften eines Flüssigkristalls richtungsabhängig, das heißt anisotrop. Die Ordnung einer flüssigkristallinen Phase hängt mit der molekularen Struktur des Flüssigkristalls zusammen: Das LC-Molekül ist meist stäbchenförmig aus einem unpolaren Alkylrest, einem Ringgerüst und einer polaren Kopfgruppe zusammengesetzt (s. Abbildung 6-1). Die *trans*-Konfiguration an den substituierten Ringsystemen ist für die lineare Molekülstruktur entscheidend.

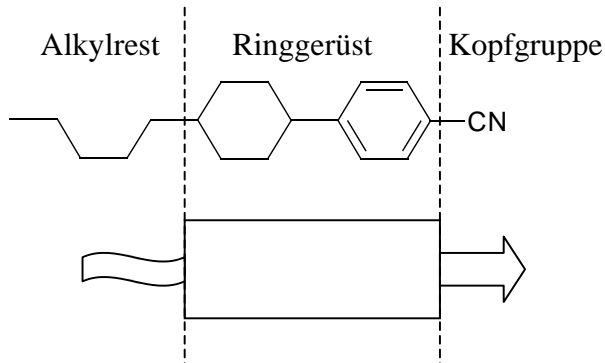


Abbildung 6-1 Aufbau eines Flüssigkristallmoleküls.

Die Ausrichtung der Moleküle kann durch äußere Einwirkungen wie das Anlegen eines elektrischen Feldes beeinflusst werden. Diese Schaltbarkeit macht man sich bei der Displaytechnologie in Mobiltelefonen oder Flachbildschirmen u. ä. zunutze.

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei Modellsubstanzen ausgewählt (s. Abbildung 6-2).

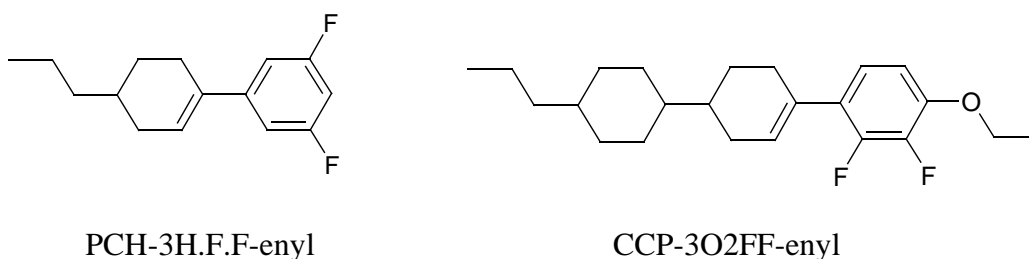
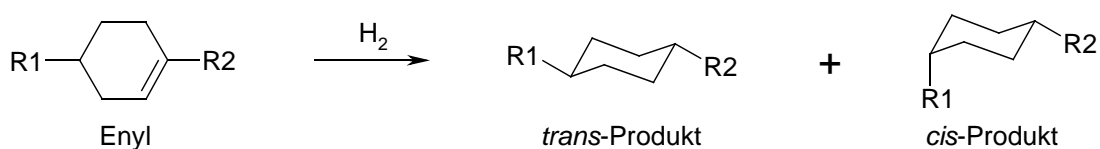


Abbildung 6-2    *Modellsubstanzen für Flüssigkristallvorstufen.*

Mit ihnen wurde u. a. die *trans*-Selektivität bei der heterogen katalysierten Hydrierung von 1,4-substituierten Cyclohexenen untersucht (s. Gleichung 6-1).



Gleichung 6-1    *Hydrierung eines 1,4-substituierten Cyclohexenrings.*

### Thermodynamische Aspekte

Die Löslichkeit der flüssigkristallinen Modellsubstanzen bzw. ihrer Vorstufen in überkritischen Medien (SCFs) war bisher nicht bekannt. Daher wurde zu deren Bestimmung eine Sichtzelle geplant und gebaut, in der Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt werden konnten. In dieser Sichtzelle wurde die Löslichkeit der Flüssigkristallvorstufen (Enyle) bzw. der Hydrierprodukte in den überkritischen Fluiden Kohlendioxid, Propan und Fluoroform bestimmt und Löslichkeitsversuche ternärer Systeme der Flüssigkristalle mit Wasserstoff oder Modifiern durchgeführt.

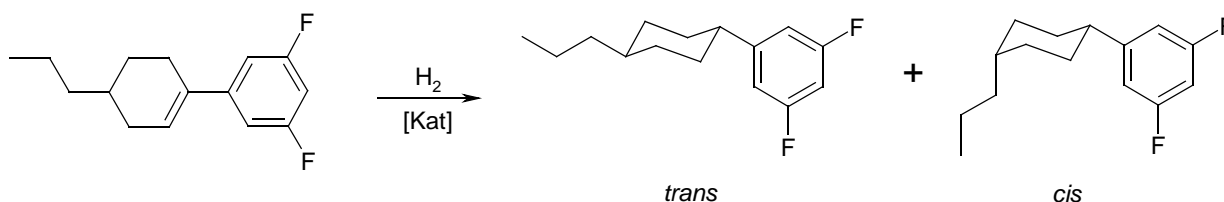
Die Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid war bei der eingesetzten festen Flüssigkristallvorstufe CCP-3O2FF-enyl sehr niedrig (ca. 0,1 % (g/g) bei 150 bar, 40 °C). Mit Zugabe der Modifier Methanol oder Chloroform ließ sich die Löslichkeit zwar steigern, allerdings nicht in dem Maße, daß sich der Einsatz eines zusätzlichen Lösungsmittels lohnen würde. Die Beimischung von Wasserstoff verringerte die Löslichkeit, da die Dichte des Fluids dadurch herabgesetzt wird.



In überkritischem Fluoroform sind die untersuchten Flüssigkristalle deutlich schlechter löslich als in Kohlendioxid. In Propan hingegen ist die Löslichkeit des PCH-3H.F.F-enyls auf 25 Massenprozent enorm gesteigert; die feste Modellschubstanz CCP-3O2FF-enyl löst sich in Propan 20 mal besser als in Kohlendioxid (ca. 2 % (g/g) bei 100 bar, 25 °C). Daher sollte der Einsatz von Propan für weitere Untersuchungen in Erwägung gezogen werden, obwohl dessen kritische Temperatur,  $T_{kr} = 97\text{ °C}$ , für thermisch labile Substanzen zu hoch liegt. Bei allen Löslichkeitsuntersuchungen der binären Mischungen LC/SCF war es nicht entscheidend, daß die Fluide jeweils überkritisch vorlagen. Im Gegenteil verringerte sich die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung auf überkritische Werte oftmals, weil dadurch die Dichte des Fluids herabgesetzt wurde. Allein für das Erreichen eines homogenen Fluid/Wasserstoffgemischs war der überkritische Zustand des Fluids notwendig.

### Lösungsmittel- und Katalysatortestung

In Autoklav- und Schüttelentenversuchen wurde der Einfluß verschiedener Lösungsmittel, Edelmetalle und Katalysatorträger auf die *cis/trans* Selektivität bei der Hydrierung der Modellschubstanz PCH-3H.F.F-enyl untersucht (s. Gleichung 6-2).



Gleichung 6-2 Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl.

Mit Palladiumkatalysatoren lagen die *trans*-Ausbeuten immer unter 50 %. Einzige Ausnahme waren die Versuche in den aromatischen Lösungsmitteln Toluol und Xylol (bis zu 57 % *trans*). Daher wurde ein Einfluß des aromatischen Lösungsmittels auf das Adsorptionsverhalten des Edukts angenommen.

Der Wechsel zu überkritischem Kohlendioxid brachte keine Veränderung der *trans*-Selektivität mit sich. Raney-Nickel erwies sich mit durchschnittlich 60 %iger *trans*-Ausbeute als selektiverer Katalysator als alle getesteten Palladiumkatalysatoren. Die höchste *trans*-Ausbeute (65 %) wurde mit Raney-Nickel und Mordenit-Zusatz erhalten.

### **Kontinuierliche Hydrierung, kinetische Messungen**

Die Ergebnisse der Batchversuche wurden mit der kontinuierlichen Hydrierung der Flüssigkristallvorstufe PCH-3H.F.F-enyl in überkritischem Kohlendioxid in einer bereits bestehenden Anlage der Firma NWA verglichen. Bei vollständigem Umsatz und Verweilzeiten von ca. 40 Sekunden ließen sich die gleichen *trans*-Selektivitäten erreichen wie bei den diskontinuierlichen Ansätzen. Bei der hier untersuchten Reaktion war dementsprechend kein Selektivitätseinfluß der Wasserstoffverfügbarkeit an der Katalysatoroberfläche erkennbar.

### **Computersimulation zum Isomerengleichgewicht**

Das *cis/trans*-Gleichgewicht wurde zusätzlich durch Kraftfeldrechnungen mit dem Computerprogramm "Spartan" bestimmt und ergab eine Verteilung von 5:95, also weit von der maximal experimentell erhaltenen von 35:65 entfernt.

### **Kombination Reaktion/Aufarbeitung**

Die bestehende NWA-Anlage zur kontinuierlichen Hydrierung von Flüssigkeiten wurde so erweitert, daß es möglich war, feste Flüssigkristalle verstopfungsfrei zu fördern, kontinuierlich umzusetzen und in reiner, pulveriger Form lösungsmittelfrei zu gewinnen. Dazu wurde das bekannte Modul der schnellen Entspannung aus überkritischen Lösungen (RESS) erfolgreich mit einer Reaktionseinheit verknüpft. Bei der Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl wurde das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt und kein Nebenprodukt gebildet. Mit der Versprühung über Einstrahldüsen mit 60 bzw. 100 µm Austrittsdurchmesser konnten mittlere Partikelgrößen des Flüssigkristallprodukts von 3 bis 7 µm erhalten werden.

Der integrierte Aufbau ist ebenso für nicht-flüssigkristalline Substanzen geeignet, was am Beispiel des Naturstoffs Jojobaöl gezeigt werden konnte: Das gelbe Öl härtete bei der Hydrierung aus und verlor seine Färbung. Das über die Versuchsanlage versprühte, pulverförmige Produkt hat große Vorteile gegenüber dem festen Wachs aus Autoklavenansätzen, denn es kann ohne weiteren Formulierungsschritt in Kosmetika o. ä. eingesetzt werden.

### **Schlußfolgerungen und weiterführende Untersuchungen**

Das Prinzip der direkten Versprühung im Anschluß an einen Reaktionsschritt lohnt sich nicht zur Hydrierung von Flüssigkristallvorstufen. Die integrierte Formgebung ist aber sinnvoll bei der Umsetzung von Substanzen, die ansonsten schlecht kristallisieren oder als feines Pulver anfallen sollen. Für die pharmazeutische Galenik ist dieser neue, integrierte Prozeß daher interessant: Pharmasubstanzen müssen mit möglichst großer Oberfläche hergestellt werden, um die Bioverfügbarkeit im Körper zu erhöhen. Die kontinuierliche Formgebung im Anschluß an den letzten Reaktionsschritt würde zur Prozeßintensivierung beitragen. Und da Kohlendioxid denkbar günstig ist, kann die Löslichkeit eines Wertproduktes auch weit unter einem Massenprozent liegen.

Die Kombination der Operation Units Extraktion/Reaktion/Versprühung ist zur Zeit noch auf Reaktionen begrenzt, die mit 100 % Umsatz und 100 % Selektivität ablaufen, da vor der Formulierung keine Reinigungsmöglichkeit besteht. Allerdings wäre es realisierbar, eine weitere Reaktionsstufe zu integrieren und mögliche Nebenprodukte oder nicht umgesetztes Edukt in einem zweitem Katalysatorbett und bei anderen Bedingungen abzutrennen. Denkbar wäre ebenfalls eine zwischengeschaltete Reinigungsstufe durch Filtration oder Zugabe eines weiteren Lösungsmittels.

Mit der NWA-Anlage können weitere kontinuierliche Gas- oder Flüssigphasenprozesse in überkritischem Kohlendioxid untersucht werden, z. B. Oxidationen oder andere Umsetzungen an Festbettkatalysatoren wie Friedel Crafts Alkylierungen etc.

Die Anlage kann ebenso mit anderen, nichtkorrosiven überkritischen Fluiden betrieben werden, denkbar wäre hier z. B. Propan. Aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks bei Zimmertemperatur (8 bar statt 56 bar bei Kohlendioxid) wird aber mehr Kompressionsarbeit benötigt, und der Durchsatz ist auf kleinere Propanflüsse beschränkt. Durch die im Vergleich zu Kohlendioxid um Größenordnungen höhere Löslichkeit vieler organischer Substanzen in Propan wird dieser Nachteil jedoch aufgehoben.

## 7 Literatur

- [AG-95] A. K. Aboul-Gheit, Hydroisomerisation Reactivities of ortho- and meta-Xylenes on Catalysts Containing Pt, Re, and PtRe on H-Mordenite, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **1995**, 9, 379-382.
- [AI-91] A. G. Aizpiri et al., Exp. and theoret. study of the equation of state of CHF<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3351-3357.
- [AT-90] Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1990**.
- [BA-99] A. Baiker, SCFs in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 453-473.
- [BO-64] G. C. Bond, *Adv. Catal.* **1964**, 15, 91.
- [BO-66] G. C. Bond, *Discuss Faraday Soc.* **1966**, 41, 201.
- [BU-98] B. Bungert, Separations and material processing in solutions with dense gases, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3208-3220.
- [BÜ-95] A. P. Bünz, Hochdruckphasengleichgewichte in Mehrkomponentensystemen, Dissertation TU Hamburg-Harburg **1995**;  
in: Fortschrittsberichte VDI Reihe 3 Nr. 406, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [CL-98] T. Clifford, Fundamentals of Supercritical Fluids, Oxford Science Publications **1998**.
- [DA-85] D. K. Dandge, Structure solubility correlations: CO<sub>2</sub> Binary systems, *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.* **1985**, 24, 162-166.
- [DE-84] R. M. Dessau, Shape-selective Pt/ZSM-5 catalysts, *J. Catal.* **1984**, 89, 520-526.
- [DEB-93] P. G. Debenedetti, RESS: Fundamentals and Applications, *Fluid Phase Equilibria* **1993**, 82, 311-321.
- [DEG-98] Technical Data Sheet, Supported Pd catalyst: Deloxan, Degussa, **1998**.
- [DH-96] N. Dahmen, Solubility of technical oils in scCO<sub>2</sub>, Ph. R. von Rohr (Editor), Process Technology Proceedings, 12; High Pressure Chemical Engineering, ELSEVIER **1996**, 515-518.

- [DO-88] R. C. Downing, Fluorocarbon Refrigerant Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey **1988**, S. 98.
- [ER-00] A. Ermakova, Calculation of spinodal line and critical point of a mixture, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2000**, 34(1), 51-58.
- [FA-99] G. Francio, W. Leitner, Asymmetric hydroformylation without organic solvents, *Chem. Commun.* **1999**, 1663-1664.
- [FA-00] G. Francio, W. Leitner, Asymm. Catalysis with chiral phosphane ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39(8), 1428-1430.
- [FR-86] N. P. Freitag, Equilibrium Phase Properties, *Fluid Phase Equilibria* **1986**, 31, 183-201.
- [GAU-94] *Gaussian 94*, Revision C.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [GR-00] T. Greibokk et al., Packed capillary columns in hot liquid and in sc mobile phase, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 748, 120-141.
- [HA-88] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, NBS/NRC Wasserdampfatafeln, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokio **1988**.
- [HÄ-01] M. Härröd, Fixed-bed hydrogenation at sc conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 5052-5057.
- [HÄ-01a] M. Härröd, Hydrogenation at sc conditions, *Appl. Catal. A* **2001**, 210, 207-215.
- [HI-97] M. G. Hitzler, M. Poliakoff, Continuous hydrogenation of org. compounds in SCFs, *Chem. Commun.* **1997** 1667-1668.
- [HI-98] M. G. Hitzler, M. Poliakoff, Selective catalytic hydrogenation of org. compounds in SCFs as a continuous process, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, 2, 137-146.
- [HL-96] T. A. Halgren, *J. Computational Chem.* **1996**, 17, 490.
- [JE-94] P. Jessop, Homogeneous catalytic hydrogenation of scCO<sub>2</sub>, *Nature* **1994** 368, 231-233.
- [JE-LE-99] P. G. Jessop, W. Leitner, *Chem. Synth. Using SCFs*, Wiley-VCH Verlag GmbH **1999**.

- [JE-99] P. G. Jessop, Enantioselektivität in sc-Fluoroform, *Angew. Chem.* **1999**, 111 (8), 1213-1215.
- [JE-99a] P. G. Jessop, Homogeneous catalysis in SCFs, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475-493.
- [JN-00] G. Jenzer, Partial oxidation of alcohols in scCO<sub>2</sub>, *Chem. Commun.* **2000**, 2247-2248.
- [KE-01] J. Ke, M. Poliakoff, How does the CP change during a reaction in SCFs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3661-3670.
- [KI-99] P. Kirsch, LC/FO, Vortrag bei der Merck KGaA, 6.12.1999.
- [KN-99] J. L. Kendall, Polymerisations in scCO<sub>2</sub>, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543-563.
- [KÜ-99] R. Kümmel, Formgebung durch scCO<sub>2</sub>, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 5, 511-514.
- [LB-80] Landolt-Börnstein, NS IV/4 S. 188f., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1980**.
- [LE-00] Leitner, Designed to dissolve, *Nature* **2000**, 405, 129-130.
- [LE-00a] W. Leitner, F. Loeker, Oxidation of olefins, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6(11), 2011-2015.
- [LI-01] F. Liu et al., Phase-separable catalysis using ionic liquids and scCO<sub>2</sub>, *Chem. Commun.* **2001**, 433-434.
- [LU-00] F. P. Lucien, Solubilities of solid mixtures in scCO<sub>2</sub>, *J. Supercritical Fluids* **2000**, 17, 111-134.
- [MC-80] M. A. McHugh, Journal of chemical and engineering data **1980**, 25, 326.
- [ME-00] Laborkatalog Merck Eurolab GmbH, Chemikalien und Reagenzien **2000**.
- [MI-00] K. Mikami et al., Asymmetric Mukaiyama aldol reaction in sc-fluoroform, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(12), 1931-1934.
- [MU-98] O. Muth, Quellung, Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid, Dissertation Fraunhofer ITC **1998**.
- [MW-00] H. Miyamoto, K. Watanabe, A thermodynamic property model for fluid-phase propane, *Int. J. of Thermophysics*, **2000**, 21(5), 1045-1072.

- [NIST] <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [PA-92] S. H. Page et al., *Journal of Microcolumn Separations* **1992**, 4, 91.
- [PI-92] K. H. Pickel, Influence of „negative“ modifiers on the separation of aromatic hydrocarbons, Hoffmann-La Roche AG, Basel.
- [PL-98] M. G. Hitzler, M. Poliakoff, Friedel-Crafts alkylation in SCFs, *Chem. Commun.* **1998**, 359-360.
- [PN-92] P. Panster, Degussa AG, *CLB* **1992**, 1, 16-21.
- [PO-01] G. D. Porta, Microparticles tailoring by the sc antisolvent process, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, March 7-9, **2001**, TU Hamburg-Harburg.
- [PT-00] Persönliche Mitteilung Dr. Pietsch, FA Degussa, Technical Meeting bei ZVE-T, Juli **2000**.
- [PT-02] Persönliche Mitteilung Dr. Pietsch, FA Degussa, Telefonat am 11.6.**2002**.
- [RE-87] R. C. Reid et al., The properties of gases and liquids, McGraw Hill, New York **1987**.
- [RO-01] M. J. E. van Roosmalen et al., Dry cleaning with HP CO<sub>2</sub>, Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, March 7-9, **2001**, TU Hamburg-Harburg.
- [RÖ-95] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag **1995**.
- [SCH-98] A. Schetzchen, Kontinuierliche Hydrierung von Flüssigkristall-Zwischenstufen in überkritischem Kohlendioxid, Diplomarbeit TUHH/Merck KGaA **1998**.
- [SH-01] I. Steinhilber, Konformationsanalyse, Proseminar: Algorithmen zum Wirkstoffdesign, Universität Tübingen, 12. Juli **2001**.
- [ST-01] Persönliche Mitteilung Dr. Stiasny, Merck KGaA, ZVE-P, 16.10.**2001**.
- [SU-96] Y. Suehri, Critical parameters for {x CO<sub>2</sub> + (1-x) CHF<sub>3</sub>}, *J. Chem. Thermodynamics* **1996**, 28(10), 1153-1164.

- [SU-97] Y. Suehira, Observation of the phase behavior around the critical point of fluids and fluid mixtures, *The 4<sup>th</sup> international symposium on SCFs*, May 11-14 **1997**, Sendai, Japan, 807-810.
- [TA-95] T. Tacke, Fetthärtung mit Festbettkatalysatoren, *Chem. Anlagen Verfahren* **1995**, 28(11), 18, 20, 22.
- [TA-95a] DE 4405029 A1, T. Tacke (Degussa AG): Härten von Fetten **1995**.
- [TO-91] J. W. Tom et al., Applications of SCFs in the controlled release of drugs, *Supercritical Fluid Engineering Science*, ACS Symposium Series 514, Annual Meeting **1991**, 17.-22.11.1991, American Chemical Society, Washington DC 1993, S. 238.
- [TS-97] WO 97/38955, Poliakoff (Thomas Swan & Co. LTD., Degussa AG): sc Hydrogenation **1997**.
- [TS-98] WO 98/15509, Thomas Swan & Co. LTD., Alkylation and acylation reactions **1998**.
- [TS-02] Pressemitteilung der Firma Thomas Swan im Internet, Februar **2002**: <http://www.thomas-swan.co.uk/>
- [TS-01] Tom Swan, *European Chemical News*, 18-24 Juni **2001**, 50.
- [TSA-81] C. Y. Tsang, Phase Equilibria, *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 993-1000.
- [TÜ-02] M. Türk, Micronization of pharmaceutical substances by RESS, *J. Supercritical Fluids* **2002**, 22, 75-84.
- [ULL-01] Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., John Wiley & Sons, Inc. **2001**, 6<sup>th</sup> Edition.
- [VDI-97] VDI-Wärmeatlas, **Db 41** bis **Db 57**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1997**, 8. Auflage.
- [VE-98] A. Vetere, predict solubilities of solids in scCO<sub>2</sub>, *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 148, 83-93.
- [VK-80] P. H. van Konynenburg, R. I. Scott, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1980**, A298, 495.



- [WA-BR] [http://www.ruhr-uni-bochum.de/thermo/thermo\\_soft.html](http://www.ruhr-uni-bochum.de/thermo/thermo_soft.html)  
<http://www.tu-harburg.de/vt2/German/BrunnerFrame.htm>
- [WD-95] WO 95/21688, E. Weidner, Process for preparing particles or powders **1995**.
- [WD-96] E. Weidner et al., Powder generation , Ph. R. von Rohr (Editor), Process Technology Proceedings, 12; High Pressure Chemical Engineering, ELSEVIER **1996**, S. 223-228.
- [WD-02] E. Weidner, Hochdruckverfahren zur Pulverherstellung, Vortrag bei der Dechema e. V., Frankfurt, anlässlich des 545. Kolloquiums am 21.2.**2002**.
- [WE-99] W. Wei, Catalytic dehydrogenation of n-paraffins to linear monolefins in a sc phase, *Chem. Commun.* **1999**, 24, 2499-2500.
- [WL-87] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim **1987**, 3., durchgesehene Auflage.
- [WY-00] M. Wydra, Untersuchungen zur selektiven Hydrierung von Phenolderivaten zu den Cyclohexanonanalogen, Dissertation TU Darmstadt **2000**.
- [ZO-81] US 4260639, Studiengesellschaft Kohle mbH, Kurt Zosel, Process for the decaffeination of coffee **1981**.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

|       |  |
|-------|--|
| A     | Ausbeute   |
| AK    | Autoklav   |
| API   | Active Pharmaceutical Ingredient                               |
| CCP   | CCP-3H.F.F   |
| CCPO  | CCP-3O2FF  |
| EtOAc | Essigsäureethylester/Ethylacetat                               |
| FCKWs | Fluorchlorkohlenwasserstoffe                                   |
| FID   | Flammenionisationsdetektor                                     |
| GAS   | Gas Antisolvent  |
| GC    | Gaschromatograph(ie)   |
| GOP   | Grundoperationssteuereinheit                                   |
| h     | Stunde(n)  |
| HPLC  | High Performance Liquid Chromatography                         |
| ICP   | Inductively Coupled Plasma (Plasma-Atomemissionsspektroskopie) |
| IL    | Ionic Liquid (ionische Flüssigkeit)                            |
| KEP   | kritischer Endpunkt  |
| k. U. | keine Umsetzung  |
| LC    | Liquid Crystal (Flüssigkristall)                               |
| LCD   | Liquid Crystal Display   |
| LCEP  | Lower Critical End Point (unterer kritischer Endpunkt)         |
| l/g   | Phasenübergang flüssig → gasförmig                             |
| l/s   | Phasenübergang flüssig → fest                                  |
| LM    | Lösungsmittel  |

|                  |   |
|------------------|---|
| LV               | Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig  |
| MEA              | Monoethanolamin   |
| MeCN             | Acetonitril   |
| MeOH             | Methanol  |
| min              | Minute(n)   |
| MMFF             | Merck Molecular Force Field   |
| MS               | Massenspektrometer / Massenspektrometrie                                    |
| n. f.            | nicht feststellbar  |
| NWA              | New Ways of Analytics   |
| OKEP             | oberer kritischer Endpunkt  |
| P <sub>kr</sub>  | kritischer Punkt  |
| PCH              | PCH-3H.F.F  |
| Pd-C             | Palladiumkohle  |
| PE               | Polyethylen   |
| PEG              | Polyethylenglycol   |
| PGSS             | Particles from Gas Saturated Solutions (Partikel aus gasgesättigter Lösung) |
| PPh <sub>3</sub> | Triphenylphosphin   |
| PTFE             | Polytetrafluorethylen (Teflon)  |
| R                | Refrigerant (Kühlmittel)  |
| R <sub>n</sub>   | Alkylrest   |
| RESS             | Rapid Expansion of Supercritical Fluids                                     |
| RP               | Reversed Phase  |
| RZA              | Raumzeitausbeuten   |
| S                | Selektivität  |
| s                | Sekunde(n)  |
| SAS              | Supercritical Antisolvent   |

|       |   |
|-------|---|
| sc    | supercritical (überkritisch)                          |
| s/g   | Phasenübergang fest → gasförmig                       |
| SCF   | Supercritical Fluid                                   |
| SFM   | Super Fluorinated Materials                           |
| SLV   | Dreiphasengrenzlinie fest/flüssig/gasförmig           |
| STN   | supertwisted nematic                                  |
| Temp. | Temperatur  |
| TFT   | thin film transistor                                  |
| THF   | Tetrahydrofuran                                       |
| TN    | twisted nematic                                       |
| TP    | Tripelpunkt   |
| U     | Umsatz  |
| UCEP  | Upper Critical End Point (oberer kritischer Endpunkt) |
| UKEP  | unterer kritischer Endpunkt                           |
| US    | Ultraschall   |
| V     | Ventil  |
| VE    | Vollentsalzt  |
| VWZ   | Verweilzeit   |
| wf    | wasserfeucht  |
| ZD-A  | Zentrale Dienste Analytik                             |
| ZVE-I | Zentrale Verfahrensentwicklung - Ingenieurwesen       |
| ZVE-P | Zentrale Verfahrensentwicklung - Produktion           |
| ZVE-T | Zentrale Verfahrensentwicklung - Technika             |

## 8.2 Symbolverzeichnis

| Symbol         | Benennung                           | Einheit                                 |
|----------------|-------------------------------------|---|
| $c_p$          | Wärmekapazität bei konstantem Druck | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$       |
| $D$            | Diffusionskoeffizient               | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$             |
| $d$            | Durchmesser                         | mm                                      |
| $E$            | Kraftfeldenergie                    | $\text{kJ mol}^{-1}$                    |
| $\epsilon$     | relative Dielektrizitätskonstante   | -                                       |
| $\eta$         | Viskosität                          | $\text{Pa s}$                           |
| $G$            | freie Enthalpie                     | $\text{kJ}$                             |
| $\Delta_R G^0$ | freie Standard-Reaktionsenthalpie   | $\text{kJ mol}^{-1}$                    |
| $H$            | Enthalpie                           | $\text{kJ}$                             |
| $h$            | Höhe                                | mm                                      |
| $K_{c/t}$      | Verteilungskoeffizient              | -                                       |
| $m$            | Masse                               | g                                       |
| $\dot{m}$      | Massenstrom                         | $\text{g h}^{-1}$                       |
| $n$            | Stoffmenge                          | mol                                     |
| $\dot{n}$      | Stoffmengenstrom                    | $\text{mol min}^{-1}$                   |
| $N_{H_2}$      | Wasserstoffüberschuß                | -                                       |
| $p$            | Druck                               | bar                                     |
| $p_{kr}$       | kritischer Druck                    | bar                                     |
| $R$            | allgemeine Gaskonstante             | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$       |
| $\rho$         | Dichte                              | $\text{g cm}^{-3}$ ; $\text{kg m}^{-3}$ |
| $T$            | Temperatur                          | $^{\circ}\text{C}$                      |

|           |                       |                   |
|-----------|-----------------------|-------------------|
| $T_{kr}$  | kritische Temperatur  | °C                |
| $T_r$     | reduzierte Temperatur | °C                |
| $t_R$     | Retentionszeit        | min; s            |
| $V$       | Volumen               | l                 |
| $\dot{V}$ | Volumenstrom          | l h <sup>-1</sup> |
| $x$       | Molenbruch            | -                 |

### 8.3 Tabellenverzeichnis

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Tabelle 2-1  | Physikalische Eigenschaften fluider Medien.....   | 8  |
| Tabelle 2-2  | Kritische Parameter ausgesuchter Stoffe.....  | 8  |
| Tabelle 2-3  | Löslichkeit von Kohlendioxid in verschiedenen Lösemitteln. ....   | 9  |
| Tabelle 2-4  | Dichten verschiedener Lösungsmittel bei Raumtemperatur [ME-00].....   | 9  |
| Tabelle 2-5  | Selbstdiffusionskoeffizient von Kohlendioxid. ....  | 10 |
| Tabelle 2-6  | Spezifische isobare Wärmekapazität $c_p$ von CO <sub>2</sub> in kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> .....   | 11 |
| Tabelle 2-7  | Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid (p = 170 bar, T = 25 °C). ...<br>.....   | 12 |
| Tabelle 2-8  | Druckabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante. ....  | 16 |
| Tabelle 2-9  | Klassen und Typen von Phasendiagrammen binärer Gemische.....  | 19 |
| Tabelle 2-10 | Ausgewählte Modifier. ....  | 23 |
| Tabelle 2-11 | Phasenübergänge CCP-3O2FF. ....   | 37 |
| Tabelle 2-12 | Wasserstofflöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei p = 1 bar...42   |    |
| Tabelle 3-1  | Technische Daten von Deloxan®.....  | 60 |
| Tabelle 4-1  | Löslichkeit von PCH-3H.F.F-enyl bei 20 °C in verschiedenen<br>Lösungsmitteln bezogen auf die relative Dielektrizitätskonstante als Maß für die<br>Polarität ..... | 78 |
| Tabelle 4-2  | Relative Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid bei 100 bar, 31 °C.79  |    |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tabelle 4-3  | Lösungsverhalten von 10 % (g/g) CCPO-enyl in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 und 40 °C. ....                   | 79  |
| Tabelle 4-4  | Löslichkeiten PCH-3H.F.F-enyl bei 40 °C.....   | 87  |
| Tabelle 4-5  | Löslichkeitsgrenzen mit Modifiern. ....  | 92  |
| Tabelle 4-6  | Löslichkeiten in Gegenwart von Wasserstoff bei 40 °C. ....   | 96  |
| Tabelle 4-7  | Schmelzpunktniedrigung von Jojobawachs in sc-Kohlendioxid.....   | 99  |
| Tabelle 4-8  | Dimensionen der Modellsubstanz. ....   | 102 |
| Tabelle 4-9  | Errechnete Kraftfeldenergien der beiden Isomere.....   | 103 |
| Tabelle 4-10 | Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.....   | 103 |
| Tabelle 4-11 | Schüttelentenansätze mit Palladium-Katalysatoren.....  | 106 |
| Tabelle 4-12 | Abhängigkeit Umsatz $\leftrightarrow$ trans-Selektivität. ....   | 108 |
| Tabelle 4-13 | trans-Selektivität bei den Pd-Batchansätzen in konventionellen Lösungsmitteln, Umsetzungen jeweils bei 5 bar. .... | 111 |
| Tabelle 4-14 | Siedepunkt und Preis aromatischer Lösungsmittel im Vergleich zu Heptan. ....                                       | 115 |
| Tabelle 4-15 | Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die trans-Selektivität.....   | 117 |
| Tabelle 4-16 | Batchversuche mit Raney-Nickel bei 5 bar Wasserstoffdruck. ....  | 121 |
| Tabelle 4-17 | Versuchsreihe NWA-Anlage. ....   | 123 |
| Tabelle 4-18 | Ergebnisse der kontinuierlichen Hydrierung. ....   | 125 |
| Tabelle 4-19 | Parameter für kinetische Messungen. ....   | 127 |
| Tabelle 4-20 | Ergebnisse der kinetischen Messungen. ....   | 128 |
| Tabelle 4-21 | Katalysatorschüttung. ....   | 132 |
| Tabelle 4-22 | Versuchsparameter kontinuierliche CCPO-enyl-Hydrierung.....  | 132 |
| Tabelle 4-23 | Massenströme Düsenversprühung. ....  | 133 |
| Tabelle 4-24 | Verweilzeiten der kontinuierlichen Feststoffhydrierung. ....   | 134 |
| Tabelle 4-25 | VF0109/4. ....   | 135 |
| Tabelle 4-26 | VF0109/5. ....   | 136 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tabelle 4-27 | VF0110/5. ....   | 137 |
| Tabelle 4-28 | VF0110/6. ....   | 138 |
| Tabelle 4-29 | trans-Anteil im CCP3O2FF in HPLC Flächenprozent unter verschiedenen Hydrierbedingungen. .... | 140 |
| Tabelle 4-30 | Versuchsparameter Jojobaölhydrierung. ....   | 141 |
| Tabelle 4-31 | VF0110/11. ....  | 142 |
| Tabelle 8-1  | Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Kohlendioxid. ....                              | 181 |
| Tabelle 8-2  | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Kohlendioxid. ....                            | 182 |
| Tabelle 8-3  | Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F und PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform (1). ....        | 183 |
| Tabelle 8-4  | Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F und PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform (2). ....        | 184 |
| Tabelle 8-5  | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform... ..                         | 185 |
| Tabelle 8-6  | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Fluoroform. ....                              | 186 |
| Tabelle 8-7  | Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Propan. ....  | 187 |
| Tabelle 8-8  | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (1). ....                     | 188 |
| Tabelle 8-9  | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (2). ....                     | 189 |
| Tabelle 8-10 | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl und CCPO-3O2FF in Kohlendioxid (3). ....      | 190 |
| Tabelle 8-11 | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (1). ....    | 191 |
| Tabelle 8-12 | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (2). ....    | 192 |
| Tabelle 8-13 | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl mit Modifier (1). ... ..                      | 193 |
| Tabelle 8-14 | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl mit Modifier (2). ... ..                      | 194 |



|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tabelle 8-15 | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl mit Modifier (3). ...<br>.....                      | 195 |
| Tabelle 8-16 | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl mit Modifier. .                                   | 196 |
| Tabelle 8-17 | Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl<br>mit Wasserstoff. ....             | 197 |
| Tabelle 8-18 | Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF mit Wasserstoff.....                                   | 198 |
| Tabelle 8-19 | Katalysatorherstellung. ....   | 199 |
| Tabelle 8-20 | Hydrierungen in der Schüttelente. ....   | 200 |
| Tabelle 8-21 | Hydrierungen im Autoklaven mit konventionellen Lösungsmitteln, Pd-<br>Katalysatoren. ....          | 201 |
| Tabelle 8-22 | Hydrierungen im Autoklaven mit konventionellen Lösungsmitteln,<br>Raney-Nickel. ....               | 202 |
| Tabelle 8-23 | Hydrierungen im Autoklaven mit Kohlendioxid. ....  | 203 |
| Tabelle 8-24 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>Versuchsnumerierung. ....     | 204 |
| Tabelle 8-25 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>Katalysatorschüttungen.....   | 205 |
| Tabelle 8-26 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>Enylkonzentration. ....       | 206 |
| Tabelle 8-27 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>trans-Ausbeuten (1).....      | 207 |
| Tabelle 8-28 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>trans-Ausbeuten (2).....      | 208 |
| Tabelle 8-29 | Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage:<br>Verweilzeitberechnungen. .... | 209 |
| Tabelle 8-30 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik:<br>Versuchsnumerierung. ....                | 210 |
| Tabelle 8-31 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik:<br>Katalysatorschüttung. ....               | 211 |

|              |   |     |
|--------------|---|-----|
| Tabelle 8-32 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Enylkonzentration. ....              | 212 |
| Tabelle 8-33 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Ausbeuten (1). ....                  | 213 |
| Tabelle 8-34 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Ausbeuten (2). ....                  | 214 |
| Tabelle 8-35 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Verweilzeitrechnung (1). ....        | 215 |
| Tabelle 8-36 | Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Verweilzeitrechnung (2). ....        | 216 |
| Tabelle 8-37 | Extraktion und Versprühung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage.. ....                      | 217 |
| Tabelle 8-38 | Kontinuierliche Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage: Versuchsnumerierung. ....  | 218 |
| Tabelle 8-39 | Kontinuierliche Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage: Katalysatorschüttung. .... | 219 |

## 8.4 Abbildungsverzeichnis

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Abbildung 2-1 | Phasendiagramm von reinem Kohlendioxid. ....   | 7  |
| Abbildung 2-2 | Dichte von CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. ....  | 10 |
| Abbildung 2-3 | Änderung der Dichte von Fluoroform mit dem Druck. ....   | 15 |
| Abbildung 2-4 | Relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ bei den reduzierten Temperaturen von $T_r(\text{CO}_2) = 1,03$ ; $T_r(\text{CHF}_3) = 1,01$ ; $T_r(\text{H}_2\text{O}) = 1,04$ . .... | 16 |
| Abbildung 2-5 | Dichte von Propan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. ....   | 18 |
| Abbildung 2-6 | Klassifizierung der kritischen Kurven binärer Systeme nach van Konynenburg und Scott [VK-80]: ....   | 20 |
| Abbildung 2-7 | Phasendiagramm Typ I [JE-LE-99]. ....  | 21 |
| Abbildung 2-8 | Abhängigkeit der kritischen Dichte im System CO <sub>2</sub> /CHF <sub>3</sub> vom Stoffmengenanteil x an Kohlendioxid. ....   | 22 |

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| Abbildung 2-9  | Abhängigkeit der kritischen Parameter Temperatur und Druck im System $\text{CO}_2/\text{CHF}_3$ vom Stoffmengenanteil an Kohlendioxid..... | 22 |
| Abbildung 2-10 | Phasendiagramm vom Typ III bei fester Komponente 2 [JE-LE-99]. ...   | 24 |
| Abbildung 2-11 | Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit eines Feststoffs in überkritischen Medien [CL-98]. .....  | 26 |
| Abbildung 2-12 | Verlauf der kritischen Linie in Kohlendioxid/Wasserstoffgemischen .....  | 27 |
| Abbildung 2-13 | Aufbau des Flüssigkristallmoleküls PCH-5. ....   | 28 |
| Abbildung 2-14 | Cholesterin (links) und cholesterisches Verhalten (rechts). ....   | 29 |
| Abbildung 2-15 | Phasenübergänge einer flüssigkristallinen Substanz bei steigender Temperatur. ....   | 30 |
| Abbildung 2-16 | Aufbau eines LCDs. ....  | 30 |
| Abbildung 2-17 | Funktion einer TN-Zelle.....   | 31 |
| Abbildung 2-18 | Modellsubstanz PCH-3H.F.F. ....  | 32 |
| Abbildung 2-19 | CCP-3O2FF.....   | 37 |
| Abbildung 2-20 | Änderung der potentiellen Energie bei Annäherung an eine Oberfläche [AT-90]. ....  | 39 |
| Abbildung 2-21 | Adsorption eines Olefins an einer Palladiumoberfläche. ....  | 41 |
| Abbildung 2-22 | Aktivität in Abhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten ("Vulcanokurve").....   | 41 |
| Abbildung 2-23 | Konzentrationsverlauf $c(x)$ von Wasserstoff an den Grenzflächen bei der heterogen katalysierten Hydrierung.....                           | 43 |
| Abbildung 2-24 | Schematischer Aufbau des GAS-Prozesses.....  | 46 |
| Abbildung 2-25 | Schematischer Aufbau des PGSS-Prozesses.....   | 47 |
| Abbildung 2-26 | Schematischer Aufbau des RESS-Prozesses. ....  | 48 |
| Abbildung 2-27 | Modifikation von Liganden zur Erhöhung der Löslichkeit von Metallkomplexen in überkritischem Kohlendioxid. ....                            | 50 |
| Abbildung 2-28 | Beispiel einer ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid).....   | 51 |

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| Abbildung 2-29 | Schema Phasentransferkatalyse.....  | 51 |
| Abbildung 3-1  | Sichtzelle ( <b>10</b> ) mit Peripherie und Gasversorgung. ....   | 54 |
| Abbildung 3-2  | Schematische Darstellung der Sichtzelle. ....   | 56 |
| Abbildung 3-3  | Glas-Schüttelenten auf Schüttelwerk mit Wasserstoffzylinder und Waage.<br>.....                                       | 57 |
| Abbildung 3-4  | Fließschema eines Autoklavenstellplatzes mit Gasversorgung.....   | 58 |
| Abbildung 3-5  | Deloxan® (Degussa).....   | 59 |
| Abbildung 3-6  | NWA-Anlage für flüssiges Edukt und Produkt. ....  | 62 |
| Abbildung 3-7  | Querschnitt der verwendeten Einstrahldüsen.....   | 64 |
| Abbildung 3-8  | NWA-Anlage für festes Edukt und Produkt. ....   | 65 |
| Abbildung 3-9  | NWA-Anlage für flüssiges Edukt und festes Produkt. ....   | 66 |
| Abbildung 3-10 | Komplette NWA-Anlage mit Gasversorgung und Sichtzelle. ....   | 67 |
| Abbildung 4-1  | Trübungskurven von 3,1 bzw. 4 % (g/g) PCH-enyl und 3,4 % PCH in<br>Kohlendioxid. ....                                 | 81 |
| Abbildung 4-2  | Trübungskurven von 0,86, 0,89 und 0,94 % (g/g) PCH-3H.F.F-enyl in<br>Fluoroform ....                                  | 83 |
| Abbildung 4-3  | Trübungskurven: Vergleich der Löslichkeit von PCH-enyl und PCH bei<br>vergleichbarer Konzentration in Fluoroform..... | 84 |
| Abbildung 4-4  | Minima der Trübungskurven PCH und PCH-enyl .....  | 85 |
| Abbildung 4-5  | Vergleich der Trübungskurven von PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform<br>(0,9 % (g/g)) und Kohlendioxid (4,0 % (g/g))......  | 86 |
| Abbildung 4-6  | Trübungskurven von CCPO-enyl in Kohlendioxid bei verschiedenen<br>Konzentrationen.....                                | 88 |
| Abbildung 4-7  | Trübungskurven von 0,42 bzw. 0,47 % (g/g) CCPO-enyl mit 4 % (g/g)<br>Methanol in Kohlendioxid. ....                   | 90 |
| Abbildung 4-8  | Trübungskurve von 0,59 % CCPO-enyl mit 6 % Chloroform in<br>Kohlendioxid. ....  | 91 |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| Abbildung 4-9  | Vergleich der Trübungskurven in Kohlendioxid (0,47 % CCPO-enyl mit 4 % Methanol bzw. 0,59 % CCPO-enyl mit 6 % Chloroform und CCPO-enyl ohne Modifier (0,1 %), jeweils in g/g, bezogen auf Kohlendioxid. .... | 93  |
| Abbildung 4-10 | Trübungskurve von 0,16 % (g/g) CCP-3O2FF in Kohlendioxid. ....   | 94  |
| Abbildung 4-11 | Trübungskurven von CCP-3O3FF unter dem Einfluß verschiedener Wasserstoffanteile (10,4 bzw. 1,5 bar) und ohne Wasserstoff (schwarze Kurve). ....  | 95  |
| Abbildung 4-12 | Trübungskurven von 0,16 % (g/g) CCPO im Vergleich zu CCPO-enyl (Kurven für 0,12 und 0,07 % CCPO-enyl vereinigt). ....  | 97  |
| Abbildung 4-13 | Vergleich der Trübungspunkte der untersuchten Flüssigkristallvorstufen, im Falle des CCPO-enyls mit und ohne Modifier bei jeweils 40 °C. ....  | 98  |
| Abbildung 4-14 | cis- und trans-PCH-3H.F.F. ....  | 102 |
| Abbildung 4-15 | Schüttelentenansätze mit Palladium-Katalysatoren. ....   | 107 |
| Abbildung 4-16 | Hydrierkurve NBV0206/3. ....   | 109 |
| Abbildung 4-17 | Hydrierkurve NBV0206/1. ....   | 110 |
| Abbildung 4-18 | Hydrierkurve NBV0206/2. ....   | 110 |
| Abbildung 4-19 | Autoklavenansätze mit Palladium-Katalysatoren. ....  | 112 |
| Abbildung 4-20 | Vergleich von Pd-Katalysatoren. ....   | 113 |
| Abbildung 4-21 | Bevorzugte Adsorption des PCH-3H.F.F-enyls auf einer freien Palladium-Fläche. ....   | 114 |
| Abbildung 4-22 | Adsorption des PCH-3H.F.F-enyls an der Pd-Oberfläche bei hoher Lösungsmittelbedeckung. ....  | 115 |
| Abbildung 4-23 | Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die trans-Selektivität. ....  | 118 |
| Abbildung 4-24 | Vergleich verschiedener Lösungsmittel mit Raney-Nickel. ....   | 122 |
| Abbildung 4-25 | trans-Selektivität bei kontinuierlicher Hydrierung mit Deloxan®. ....  | 126 |
| Abbildung 4-26 | Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit. ....  | 129 |
| Abbildung 4-27 | Korngrößenverteilung nach Versprühung über 100 µm Düse (VF0109/4) ....   | 136 |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| Abbildung 4-28 | Korngrößenverteilung nach Versprühung über 100 µm Düse (VF0109/5) .                | 137 |
| Abbildung 4-29 | Korngrößenverteilung nach Versprühung über 60 µm Düse (VF0110/5). .                | 138 |
| Abbildung 4-30 | Korngrößenverteilung nach Versprühung über 60 µm Düse (VF0110/6) ..                | 139 |
| Abbildung 4-31 | Korngrößenverteilung Jojobawachs nach Versprühung über 100 µm Düse (VF0110/11). .. | 143 |
| Abbildung 5-1  | Vereinfachtes Fließschema der NWA-Anlage.....                                      | 144 |
| Abbildung 5-2  | Versprühung in flüssiges Kohlendioxid. ....  | 148 |
| Abbildung 6-1  | Aufbau eines Flüssigkristallmoleküls.....  | 149 |
| Abbildung 6-2  | Modellsubstanzen für Flüssigkristallvorstufen. ....                                | 150 |
| Abbildung 8-1  | Eichkurve des Flowmeters Fl1. ....   | 220 |

## 8.5 Gleichungsverzeichnis

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| Gleichung 1-1  | Hydrierung eines 1,4-substituierten Cyclohexenrings.....                | 6  |
| Gleichung 2-1  | Bildung von Monoethanolamincarbonat. ....                               | 13 |
| Gleichung 2-2  | Definition der relativen Dielektrizitätskonstante. ....                 | 14 |
| Gleichung 2-3  | Definition der reduzierten Temperatur $T_r$ .....                       | 16 |
| Gleichung 2-4  | Hydrierung PCH-3H.F.F-enyl. ....  | 33 |
| Gleichung 2-5  | Isomerisierung PCH-3H.F.F; trans-Anteil anschließend 92-96 %. ....      | 34 |
| Gleichung 2-6  | Isomerisierungsgleichgewicht. ....                                      | 34 |
| Gleichung 2-7  | Gleichgewichtskonstante $K_{c/t}$ .....                                 | 34 |
| Gleichung 2-8  | Berechnung der Molekülenergie nach der Kraftfeldmethode.....            | 36 |
| Gleichung 2-9  | Freie Standard-Reaktionsenthalpie. ....                                 | 35 |
| Gleichung 2-10 | Differenz der Standardbildungsenthalpien des cis- und trans-Isomers. .. | 35 |
| Gleichung 2-11 | Differenz der Kraftfeldenergien des cis- und trans-Isomers. ....        | 36 |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| Gleichung 2-12 | Beziehung zwischen der Kraftfeldenergiedifferenz des cis- und trans-Isomers und der Gleichgewichtskonstanten. .... | 36  |
| Gleichung 2-13 | Modell von Langmuir-Hinshelwood. ....  | 40  |
| Gleichung 2-14 | Modell von Eley-Rideal. ....   | 40  |
| Gleichung 2-15 | Dissoziative Chemisorption von Wasserstoff. ....   | 40  |
| Gleichung 2-16 | Friedel-Crafts Alkylierung in überkritischem Kohlendioxid. ....  | 49  |
| Gleichung 2-17 | Synthese von Ameisensäure: homogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid. ....                                  | 50  |
| Gleichung 2-18 | Homogen katalysierte Hydrierung von Cyclohexen. ....   | 51  |
| Gleichung 2-19 | Bildung von Fettalkoholen. ....  | 53  |
| Gleichung 3-1  | Stoffmenge an Wasserstoff in der gefüllten Kapillare.....  | 72  |
| Gleichung 3-2  | Stoffmenge an Wasserstoff in der entleerten Kapillare. ....  | 72  |
| Gleichung 3-3  | Stoffmengendifferenz an Wasserstoff pro Takt.....  | 72  |
| Gleichung 3-4  | Sicherheitsfaktor für den Wasserstoffüberschuß. ....   | 72  |
| Gleichung 3-5  | Berechnung der Taktrate.....   | 72  |
| Gleichung 3-6  | Stoffmengenstrom des flüssigen Enyls.....  | 73  |
| Gleichung 4-1  | Differenz der Kraftfeldenergien der Isomere.....   | 103 |
| Gleichung 4-2  | Gleichgewichtskonstante. ....  | 103 |
| Gleichung 4-3  | Bildung eines $\sigma$ -Alkyl-Pd-Komplexes. ....   | 119 |
| Gleichung 4-4  | Gleichgewicht zwischen den beiden Vorstufen zum cis- bzw. trans-Produkt.....                                       | 119 |
| Gleichung 4-5  | Addition des zweiten Wasserstoffatoms und Desorption des Produkts.....   | 119 |
| Gleichung 4-6  | Freies Volumen im Katalysatorbett. ....  | 124 |
| Gleichung 4-7  | Fluidvolumenstrom in NWA-Anlage. ....  | 124 |
| Gleichung 4-8  | Massenstrom Kohlendioxid. ....   | 124 |
| Gleichung 4-9  | Volumenstrom Kohlendioxid unter Reaktionsbedingungen.....  | 124 |
| Gleichung 4-10 | Verweilzeitberechnung.....   | 124 |

|                |   |     |
|----------------|---|-----|
| Gleichung 4-11 | Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl. ....                                   | 131 |
| Gleichung 5-1  | Massenstrom Flüssigkristallenyl bzw. hydriertes Flüssigkristall. .... | 145 |
| Gleichung 5-2  | Massenstrom Kohlendioxid. ....  | 145 |
| Gleichung 5-3  | Massenstrom Wasserstoff. ....   | 145 |
| Gleichung 6-1  | Hydrierung eines 1,4-substituierten Cyclohexenrings. ....             | 150 |
| Gleichung 6-2  | Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl. ....                                  | 151 |

## 8.6 Apparatverzeichnis

### 8.6.1 Autoklaven

|              |                |
|--------------|----------------|
| Hersteller   | Premex         |
| Typ          | Backenautoklav |
| Rührmotor    | Premex         |
| Innenvolumen | 0,3l           |
| Material     | V4A-Stahl      |

### 8.6.2 Kontinuierliche Anlage

|              |                                       |                 |
|--------------|---------------------------------------|-----------------|
| PM101        | Kondensations-/Kompressionsmodul      | NWA             |
| PR102        | Druckregelmodul                       | NWA             |
| PE103        | Expansionsmodul                       | NWA             |
| TIC14        | elektrische Heizung/Heizband, 75 Watt | Horst           |
| TIC16        | elektrische Heizung/Heizband, 75 Watt | Horst           |
| 6-Port-Valve | Wasserstoffdosiersystem               | Rheodyne        |
|              | Sättiger                              | Merck-Werkstatt |
|              | Reaktor                               | Merck-Werkstatt |



## 8.7 Ventilverzeichnis

### Ventilbezeichnungen Gasversorgung allgemein

|     |   |
|-----|---|
| V10 | 1. Ventil nach CO <sub>2</sub> -Flasche im Flaschenschrank Q20/506  |
| V11 | Druckminderer im Flaschenschrank Q20/506  |
| V12 | Fremdgasventil am Eingangsmodul der Autoklavenzelle 404   |
| V13 | Ventil für CO <sub>2</sub> am Modul 5 (Gasversorgungsmodul) in 404  |
| V20 | Eingangsventil in die NWA-Anlage im CO <sub>2</sub> -Strang   |
| V21 | Eingangsventil in PM101   |
| V22 | Druckluftventil zur Steuerung des Ausgangsdrucks aus PM101  |
| V23 | Ausgangsventil für PM101  |
| V24 | Dreiwegeventil (immer offen in Richtung PR102, sonst besteht Möglichkeit der N <sub>2</sub> -Spülung aus Richtung V81, dabei V23 geschlossen) |
| V30 | Steuerventil für den Ausgangsdruck aus PR102, manuelle Regelung über Potentiometer  |
| V31 | Ausgangsventil PR102  |
| V32 | Dreiwegehahn hinter PR102: CO <sub>2</sub> zur NWA-Anlage oder Sichtzelle   |
| V60 | Ventil am Eingangsmodul der Autoklavenzelle für die H <sub>2</sub> -Versorgung  |
| V61 | Ventil für H <sub>2</sub> (250 bar) am Modul 5  |
| V62 | Druckminderer H <sub>2</sub> nach Modul 5   |
| V63 | Dreiwegeventil (immer offen in Richtung V65, sonst besteht Möglichkeit nach V64)  |
| V64 | Ventil am Entspannungsmodul zur Entlüftung H <sub>2</sub>   |
| V65 | Ventil nach H <sub>2</sub> -Dosiersystem zu V66   |
| V66 | Dreiwegeventil H <sub>2</sub> (zum NWA-Mixer oder zur Sichtzelle)   |
| V80 | N <sub>2</sub> -Ventil (250 bar) am Eingangsmodul von 404   |
| V81 | Ventil am Modul 7 für N <sub>2</sub> -Versorgung  |

|      |  |
|------|--|
| V120 | CO <sub>2</sub> -Ventil zur Sondergasleitung                 |
| V121 | Ventil Sondergasleitung am Eingangsmodul der Autoklavenzelle |

**Ventilbezeichnungen NWA-Anlage: flüssige Eduktvorlage**

|     |  |
|-----|--|
| V40 | Dreiwegehahn: Einpumpen des Edukts in NWA-Anlage oder Purgen der HPLC-Pumpe      |
| V41 | Ventil in der Zuführung von HPLC-Pumpe zum Mixer                                 |
| V50 | Eingangsventil für PE103   |
| V51 | Druckminderer 1 im PE103 zur Voreinstellung des Drucks für V52                   |
| V52 | Druckminderer 2 im PE103 zur Regelung des Produktflusses                         |
| V54 | Ventil am Entspannungsmodul zur Entlüftung                                       |
| V70 | Dreiwegeventil (immer offen in Richtung V71, sonst besteht Möglichkeit nach V74) |
| V71 | Sicherheitsventil am NWA-Reaktor   |
| V74 | Ventil am Entspannungsmodul zur Entlüftung des NWA-Reaktors                      |

**Ventilbezeichnungen NWA-Anlage: feste Eduktvorlage**

|     |  |
|-----|--|
| V33 | Dreiwegehahn zur Überbrückung des Sättigers      |
| V34 | Absperrhahn hinter Sättiger                      |
| V90 | Kugelhahn hinter Reaktorausgang                  |
| V91 | manuelle Entlüftung Abscheider                   |
| V97 | Nadelventil zur Vakuumregelung hinter Abscheider |
| V98 | Ventil am Modul 7 (SITEC-Anlage) zur Vakuumpumpe |

**Ventilbezeichnungen Sichtzelle**

|      |  |
|------|--|
| V101 | Ventil an CO <sub>2</sub> Lecture Bottle             |
| V102 | Ventil CO <sub>2</sub> -Leitung                      |
| V103 | Absperrventil Sichtzelle                             |
| V104 | Ventil Wasserzulauf Spindelpresse aus Vorratsflasche |

|      |  |
|------|--|
| V105 | Ventil Wasserablauf Spindelpresse zur Sichtzelle       |
| V106 | Ventil Wasserrücklauf Spindelpresse zur Vorratsflasche |
| V107 | Wasserstoffeinlaß                                      |
| V110 | Entlüftung Sichtzelle                                  |
| V111 | Evakuierung Sichtzelle                                 |
| V112 | Ventil zur Vakuumpumpe an Modul 7                      |

### **Meßstellenbezeichnungen der NWA-Anlage**

|       |   |
|-------|---|
| PIC1  | CO <sub>2</sub> -Druck am Druckminderer V11                                   |
| PI2   | CO <sub>2</sub> -Druck vor dem Eingangsmodul der Autoklavenzelle              |
| PI3   | CO <sub>2</sub> -Druck am Eingang von PM101                                   |
| PIC4  | CO <sub>2</sub> -Druck am Ausgang von PM101                                   |
| PIC5  | CO <sub>2</sub> -Druck am Ausgang von PR102                                   |
| PIC6  | H <sub>2</sub> -Druck nach V62  |
| PI7   | Systemdruck bei Eingang in PE103  |
| PIC8  | Systemdruck nach V51  |
| PIC9  | Systemdruck nach V52  |
| PIR10 | Systemdruck im Mixer  |
| PI11  | Druck im Abscheider   |
| PI12  | CO <sub>2</sub> -Druck nach PR102   |
| PIR20 | Druck hinter dem Reaktor  |
| TIC2  | Manteltemperatur am Mixer   |
| TIC3  | Temperatur am Wärmeübertrager im CO <sub>2</sub> -Strang durch Heizmanschette |
| TIR4  | Temperatur vor dem Reaktor  |
| TIR5  | Temperatur hinter dem Reaktor   |
| TIC6  | Temperatur am geheizten V50   |
| TIC7  | Manteltemperatur am Sättiger  |

|       |  |
|-------|--|
| TIR8  | Temperatur vor dem Sättiger              |
| TIR9  | Temperatur nach dem Sättiger             |
| TIC14 | elektrische Heizung Düse oder Sichtzelle |
| TI15  | Temperatur im Abscheider                 |
| TIC16 | elektrische Heizung Reaktor              |
| FI1   | Gasmenge am Rotameter                    |

**Meßstellenbezeichnungen der Sichtzelle**

|       |   |
|-------|---|
| PI13  | Manometer Lecture Bottle                                |
| PIR14 | Drucksensor Sichtzelle                                  |
| PI15  | Manometer Spindelpresse                                 |
| TIR10 | Temperatur in Sichtzelle                                |
| TIC11 | Temperatur Thermostat (Heizung Sichtzellendoppelmantel) |
| TI12  | Thermometer Thermostat                                  |

## 8.8 Chemikalienliste

| Stoff   | Hersteller       |
|---|------------------|
| Kohlendioxid 4.5  | Messer-Griesheim |
| Kohlendioxid technisch                                  | Messer-Griesheim |
| Propan 3.5  | Messer-Griesheim |
| Fluoroform UHP  | Messer-Griesheim |
| Wasserstoff 3.0   | Messer-Griesheim |
| PCH-3H.F.F-enyl   | Merck            |
| PCH-3H.F.F  | Merck            |
| CCP-3H.F.F-enyl   | Merck            |
| CCP-3H.F.F  | Merck            |
| CCP-3O2FF-enyl  | Merck            |
| CCP-3O2FF   | Merck            |
| Heptan p. A.  | Merck            |
| Tetrahydrofuran p. A.                                   | Merck            |
| Aceton  | Merck            |
| Methanol p. A.  | Merck            |
| Methanol, getrocknet                                    | Merck            |
| Ethanol abs.  | Merck            |
| Chloroform p. A.  | Merck            |
| Essigsäureethylacetat reinst                            | Merck            |
| Toluol reinst   | Merck            |
| Xylol Isomerengemisch, reinst                           | Merck            |
| Pd-C-5 %  | Degussa          |
| Raney-Nickel  | Degussa          |
| Deloxan® 5 % Pd   | Degussa          |
| Pd-Y-Zeolith 5 %  | Engelhard        |
| Pd-Mordenit 5 %   | Engelhard        |
| Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> 2 % | Heraeus          |
| wäßrige Ammoniaklösung, 32 % ig                         | Merck            |
| Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | Aldrich          |
| ZSM-5   | Uetikon          |
| Mordenit  | Uetikon          |
| Zeolith β   | Uetikon          |

## 8.9 Versuchsbezeichnungen

|            |  |
|------------|--|
| V0012/X    | kontinuierlicher NWA- <u>V</u> ersuch in CO <sub>2</sub>               |
| VF0012/X   | <u>F</u> eststoff <u>v</u> ersuch in NWA-Anlage mit CO <sub>2</sub>    |
| SV0012/X   | <u>S</u> chüttelente, konventionelle LM                                |
| SK0012/X   | <u>K</u> atalysator <u>t</u> ests mit Ethylcinnamat                    |
| NBV0012/X  | <u>B</u> atch <u>v</u> ersuche AKS, kon <u>v</u> entionelle LM         |
| BV0012/X   | <u>B</u> atch <u>v</u> ersuche mit CO <sub>2</sub>                     |
| P0012/Y-Z  | <u>P</u> hasengleichgewichtsmessung in Sichtzelle                      |
| MP0012/Y-Z | <u>P</u> hasengleichgewichtsmessung in Sichtzelle mit <u>M</u> odifier |
| HP0109/Y-Z | <u>P</u> hasengleichgewichtsmessung in Sichtzelle mit Wasserstoff      |

X                    X-ter Versuch im entsprechenden Monat

Y                    neue Einfüllung von Substanz oder CO<sub>2</sub>

Z                    Temperaturänderung

## 8.10 Versuchstabellen

Tabelle 8-1      Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Kohlendioxid.

| Versuchsnummer | TI10 / °C | TIC11 / °C | PCH-enyl / g | CO <sub>2</sub> / g | % / g/g | Drehzahl | Bemerkung                               |
|----------------|-----------|------------|--------------|---------------------|---------|----------|---|
| P0011/1-1      | 40        | 42         | 0,755        | 24,4                | 3,09    | 550      |   |
| P0011/1-2      | 38        | 39         | 0,755        | 24,4                | 3,09    | 550      |   |
| P0011/1-3      | 32        | 33         | 0,755        | 43,3                | 1,74    | 550      |   |
| P0011/1-4      | 34        | 35         | 0,755        | 43,3                | 1,74    | 550      |   |
| P0011/1-5      | 36        | 37         | 0,755        | 43,3                | 1,74    | 550      |   |
| P0011/1-6      | 40        | 42,3       | 0,755        | 28,4                | 2,66    | 550      |   |
| P0011/2-1      | 25        | 25         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      | Enyl in Flüssigphase vollständig gelöst |
| P0011/2-2      | 32        | 33         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 600      |   |
| P0011/2-3      | 34        | 35         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 600      |   |
| P0011/2-4      | 36        | 37         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 600      |   |
| P0011/2-5      | 38        | 39         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 600      |   |
| P0011/2-6      | 40        | 41,5       | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 450      |   |
| P0011/2-7      | 42        | 43,5       | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 450      |   |
| P0011/2-8      | 25        | 25         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-9      | 32        | 33         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-10     | 34        | 35         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-11     | 36        | 37         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-12     | 38        | 39,5       | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-13     | 39        | 41,5       | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-14     | 41        | 43,5       | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-15     | 43        | 46         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-16     | 45        | 48         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-17     | 48        | 51         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-18     | 50        | 54         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |
| P0011/2-19     | 55        | 58         | 1,19         | 29,7                | 4,01    | 550      |   |

Tabelle 8-2      Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Kohlendioxid.

| Versuchs-<br>nummer | PCH-enyl<br>[g] | CO <sub>2</sub> [g] | Gew. %<br>Substanz | Trübungs-<br>temp. [°C] | Trübungs-<br>druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck | 1. Temp. | 2. Temp. | 3. Temp. | 4. Temp. |
|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P0011/1-1           | 0,755           | 24,4                | 3,09               | 40,08                   | 86,40                    | 86,2     | 86,5     | 86,7     | 86,2     | 40,1     | 40,1     | 40,6     | 39,5     |
| P0011/1-2           | 0,755           | 24,4                | 3,09               | 37,75                   | 81,43                    | 81,5     | 81,3     | 81,5     | 81,4     | 37,8     | 37,8     | 37,5     | 37,9     |
| P0011/1-3           | 0,755           | 43,3                | 1,74               | 32,23                   | 82,88                    | 83       | 83       | 82,5     | 83       | 32,2     | 32,2     | 32,3     | 32,2     |
| P0011/1-4           | 0,755           | 43,3                | 1,74               | 34,15                   | 89,48                    | 89,3     | 89,4     | 89,5     | 89,7     | 34       | 34,3     | 34       | 34,3     |
| P0011/1-5           | 0,755           | 43,3                | 1,74               | 36,70                   | 98,03                    | 98       | 98,2     | 98       | 97,9     | 36,7     | 36,7     | 36,7     | 36,7     |
| P0011/1-6           | 0,755           | 28,4                | 2,66               | 40,65                   | 108,43                   | 108,5    | 108,3    | 108,4    | 108,5    | 41,1     | 40       | 40,4     | 41,1     |
| P0011/2-1           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 27                      | 68                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0011/2-2           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 32,03                   | 74,03                    | 74       | 74       | 74,1     | 74       | 31,9     | 32       | 32,2     | 32       |
| P0011/2-3           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 34,03                   | 78,88                    | 79       | 78,8     | 78,9     | 78,8     | 33,9     | 34       | 34,2     | 34       |
| P0011/2-4           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 36,40                   | 85,13                    | 85,3     | 85       | 85,1     | 85,1     | 36,4     | 36,3     | 36,5     | 36,4     |
| P0011/2-5           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 37,75                   | 88,08                    | 88,1     | 88,1     | 88       | 88,1     | 37,6     | 37,8     | 37,9     | 37,7     |
| P0011/2-6           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 39,95                   | 93,90                    | 94       | 93,8     | 93,9     | 93,9     | 40       | 40       | 39,8     | 40       |
| P0011/2-7           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 41,73                   | 98,15                    | 98,2     | 98,2     | 98,1     | 98,1     | 41,6     | 41,8     | 42       | 41,5     |
| P0011/2-8           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 25,3                    | 68                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0011/2-9           | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 32,03                   | 72,90                    | 72,9     | 72,9     | 72,9     | 72,9     | 32,2     | 32,3     | 31,7     | 31,9     |
| P0011/2-10          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 33,83                   | 77,40                    | 77,4     | 77,4     | 77,4     | 77,4     | 33,7     | 34       | 33,9     | 33,7     |
| P0011/2-11          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 36,43                   | 84,68                    | 84,5     | 85       | 84,6     | 84,6     | 36,4     | 36,7     | 36,4     | 36,2     |
| P0011/2-12          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 37,63                   | 87,30                    | 87,1     | 87,4     | 87,4     | 87,3     | 37,3     | 38       | 37,5     | 37,7     |
| P0011/2-13          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 39,35                   | 92,10                    | 91,9     | 92,3     | 92,2     | 92       | 39       | 39,6     | 39,3     | 39,5     |
| P0011/2-14          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 41,15                   | 96,13                    | 96,1     | 96,1     | 96       | 96,3     | 41       | 41,4     | 40,7     | 41,5     |
| P0011/2-15          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 43,58                   | 102,50                   | 102,7    | 102,2    | 102,4    | 102,7    | 43,5     | 44       | 43,6     | 43,2     |
| P0011/2-16          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 45,28                   | 105,73                   | 105,6    | 105,9    | 105,8    | 105,6    | 45,6     | 45,1     | 45,3     | 45,1     |
| P0011/2-17          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 47,50                   | 111,50                   | 111,6    | 111,5    | 111,4    | 111,5    | 47,7     | 47,2     | 47,8     | 47,3     |
| P0011/2-18          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 50,28                   | 118,58                   | 118,8    | 118,5    | 118,2    | 118,8    | 50,5     | 50       | 50,4     | 50,2     |
| P0011/2-19          | 1,19            | 29,7                | 4,01               | 54,88                   | 128,58                   | 128,8    | 128,7    | 128,5    | 128,3    | 54,9     | 54,9     | 54,8     | 54,9     |



Tabelle 8-3      Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F und PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform (1).

| Versuchsnummer | Substanz | TIC11 [°C] | Substanz [g] | CHF <sub>3</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer [U/min] |
|----------------|----------|------------|--------------|----------------------|----------------|----------------|
| P0112/2-1      | PCH-enyl | 25         | 1,736        | 43,7                 | 3,97           | 500            |
| P0112/2-2      | PCH-enyl | 35         | 1,736        | 43,7                 | 3,97           | 500            |
| P0112/2-3      | PCH-enyl | 45         | 1,736        | 43,7                 | 3,97           | 500            |
| P0112/2-4      | PCH-enyl | 60         | 1,736        | 43,7                 | 3,97           | 500            |
| P0112/3-1      | PCH-enyl | 40         | 1,736        | 79,7                 | 2,18           | 500            |
| P0112/4-1      | PCH-enyl | 25         | 0,943        | 92                   | 1,03           | 550            |
| P0112/4-2      | PCH-enyl | 37         | 0,943        | 92                   | 1,03           | 550            |
| P0112/5-1      | PCH-enyl | 37         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 550            |
| P0112/5-2      | PCH-enyl | 40         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 550            |
| P0112/5-3      | PCH-enyl | 50         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 550            |
| P0112/5-4      | PCH-enyl | 42         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 550            |
| P0112/5-5      | PCH-enyl | 45         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 550            |
| P0112/5-6      | PCH-enyl | 25         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 450            |
| P0112/5-7      | PCH-enyl | 30         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 450            |
| P0112/5-8      | PCH-enyl | 35         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 450            |
| P0112/5-7 Wdh. | PCH-enyl | 30         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 500            |
| P0112/5-2 Wdh. | PCH-enyl | 40         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 500            |
| P0112/5-8 Wdh. | PCH-enyl | 35         | 0,943        | 109,7                | 0,86           | 500            |
| P0112/6-1      | PCH      | 25         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-2      | PCH      | 30         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-3      | PCH      | 35         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-4      | PCH      | 40         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-5      | PCH      | 45         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-6      | PCH      | 50         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-7      | PCH      | 55         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-8      | PCH      | 60         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-9      | PCH      | 65         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-3 Wdh. | PCH      | 35         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-10     | PCH      | 37         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |

Tabelle 8-4      Versuche: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F und PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform (2).

| Versuchsnummer   | Substanz | TIC11 [°C] | Substanz [g] | CHF <sub>3</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer [U/min] |
|------------------|----------|------------|--------------|----------------------|----------------|----------------|
| P0112/6-11       | PCH      | 39         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-4 Wdh.   | PCH      | 40         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-12       | PCH      | 42         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-13       | PCH      | 43,5       | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-5 Wdh.   | PCH      | 45         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-14       | PCH      | 47         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-15       | PCH      | 48,5       | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-16       | PCH      | 44         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-5 2.Wdh. | PCH      | 45         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-17       | PCH      | 46         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-18       | PCH      | 57,5       | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-19       | PCH      | 62         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/6-9 Wdh.   | PCH      | 65         | 0,836        | 88                   | 0,95           | 500            |
| P0112/7-1        | PCH-enyl | 45         | 0,823        | 75                   | 1,10           | 500            |
| P0112/8-1        | PCH-enyl | 45         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-2        | PCH-enyl | 25         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-3        | PCH-enyl | 35         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-4        | PCH-enyl | 40         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-1 Wdh.   | PCH-enyl | 45         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-5        | PCH-enyl | 50         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-6        | PCH-enyl | 55         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-7        | PCH-enyl | 60         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/8-8        | PCH-enyl | 30         | 0,823        | 87,2                 | 0,94           | 500            |
| P0112/9-1        | PCH-enyl | 30         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-2        | PCH-enyl | 35         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-3        | PCH-enyl | 40         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-4        | PCH-enyl | 45         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-5        | PCH-enyl | 20         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-6        | PCH-enyl | 23         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-7        | PCH-enyl | 25         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |
| P0112/9-8        | PCH-enyl | 28         | 0,823        | 92,4                 | 0,89           | 500            |

Tabelle 8-5      *Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F-enyl in Fluoroform.*

| Versuchs-<br>nummer | PCH-<br>enyl [g] | CHF <sub>3</sub><br>[g] | Gew. %<br>Substanz | Trübungs-<br>temp. [°C] | Trübungs-<br>druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck |
|---------------------|------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| P0112/5-6           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 25                      | 181,75                   | 182      | 185      | 180      | 180      |
| P0112/5-7           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 29,3                    | 165,00                   | 167      | 163      | 164      | 166      |
| P0112/5-8 Wdh.      | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 34,5                    | 157                      |          |          |          |          |
| P0112/5-1           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 36                      | 159,25                   | 160      | 162      | 157      | 158      |
| P0112/5-2           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 38,5                    | 163,50                   | 165      | 164      | 164      | 161      |
| P0112/5-4           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 41,6                    | 165,00                   | 167      | 164      | 166      | 163      |
| P0112/5-5           | 0,943            | 109,7                   | 0,86               | 43                      | 163,75                   | 163      | 164      | 162      | 166      |

Tabelle 8-6      *Ergebnisse: Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Fluoroform.*

| Versuchs-<br>nummer | PCH [g] | CHF <sub>3</sub><br>[g] | Gew. %<br>Substanz | Trübungs-<br>temp. [°C] | Trübungs-<br>druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck | 1. Temp. | 2. Temp. | 3. Temp. | 4. Temp. |
|---------------------|---------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P0112/6-1           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 25,2                    | 178,75                   | 180      | 176      | 177      | 182      |          |          |          |          |
| P0112/6-2           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 30,5                    | 166,25                   | 168      | 166      | 165      | 166      |          |          |          |          |
| P0112/6-3           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 35                      | 159,00                   | 160      | 158      | 159      | 159      |          |          |          |          |
| P0112/6-10          | 0,836   | 88                      | 0,95               | 35,70                   | 158,00                   | 157      | 158      | 159      | 158      | 36,3     | 35,4     | 35,8     | 35,3     |
| P0112/6-11          | 0,836   | 88                      | 0,95               | 38,10                   | 158,00                   | 159      | 158      | 157      | 158      | 38,8     | 38,1     | 37,7     | 37,8     |
| P0112/6-4 + Wdh.    | 0,836   | 88                      | 0,95               | 40                      | 158,50                   | 158      | 160      | 157      | 159      |          |          |          |          |
| P0112/6-12          | 0,836   | 88                      | 0,95               | 41,40                   | 158,00                   |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0112/6-13          | 0,836   | 88                      | 0,95               | 43,10                   | 159,25                   | 159      | 160      | 159      | 159      |          |          |          |          |
| P0112/6-16          |         |                         |                    | 43,08                   | 153,25                   | 153      | 152      | 154      | 154      | 43,7     | 43,2     | 42,7     | 42,7     |
| P0112/6-5 2.Wdh.    |         |                         |                    | 43,78                   | 155,75                   | 156      | 156      | 155      | 156      | 44,3     | 43,6     | 43,7     | 43,5     |
| P0112/6-5 Wdh.      | 0,836   | 88                      | 0,95               | 43,80                   | 156,75                   | 158      | 157      | 156      | 156      | 44,6     | 43,7     | 43,8     | 43,1     |
| P0112/6-5           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 44,1                    | 152,00                   | 152      | 153      | 150      | 153      |          |          |          |          |
| P0112/6-17          |         |                         |                    | 45,03                   | 158,00                   | 158      | 159      | 158      | 157      | 45,3     | 44,9     | 44,8     | 45,1     |
| P0112/6-14          |         |                         |                    | 45,78                   | 157,00                   | 158      | 157      | 157      | 156      | 46,4     | 45,5     | 45,3     | 45,9     |
| P0112/6-15          |         |                         |                    | 47,00                   | 155,75                   | 157      | 156      | 155      | 155      | 47,4     | 47,1     | 47       | 46,5     |
| P0112/6-6           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 48,2                    | 161,75                   | 163      | 162      | 162      | 160      |          |          |          |          |
| P0112/6-7           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 52,7                    | 163,25                   | 163      | 165      | 162      | 163      |          |          |          |          |
| P0112/6-18          |         |                         |                    | 55                      | 162,00                   | 164      | 162      | 160      | 162      |          |          |          |          |
| P0112/6-8           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 57,8                    | 163,75                   | 165      | 163      | 164      | 163      |          |          |          |          |
| P0112/6-9           | 0,836   | 88                      | 0,95               | 61,2                    | 164,00                   | 165      | 165      | 163      | 163      |          |          |          |          |
|                     | 0,836   | 88                      | 0,95               |                         |                          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|                     |         |                         |                    |                         |                          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/6-1           | 1,46    | 42,7                    | 3,42               | 26                      | 80                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/6-2           | 1,46    | 42,7                    | 3,42               | 30                      | 121                      |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/6-3           | 1,46    | 42,7                    | 3,42               | 35                      | 137                      |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/6-4           | 1,46    | 42,7                    | 3,42               | 40                      | 140                      |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/6-5           | 1,46    | 42,7                    | 3,42               | 45                      | 152                      |          |          |          |          |          |          |          |          |

Tabelle 8-7      Sichtzellenmessungen PCH-3H.F.F in Propan.

| Datum    | Versuchs-<br>nummer | Substanz        | TIC11/1<br>4 [°C] | Substanz-<br>einwaage [g] | Einwaage<br>Propan<br>[g] | Gew.%<br>Substanz | Rührer<br>[U/min<br>] | Bemerkungen                            |
|----------|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|--|
| 09.04.02 | P0204/1-1           | PCH-3H.F.F-enyl | 25                | 1,462                     | 24                        | 6,09              | 500                   | zu gut löslich                         |
|          | P0204/1-2           |                 | 60                | 1,462                     | 24                        | 6,09              | 500                   | zu gut löslich                         |
|          | P0204/2             | PCH-3H.F.F-enyl |                   |                           |                           |                   | 500                   | zu wenig Propan, wird nicht<br>flüssig |
| 10.04.02 | P0204/3             | PCH-3H.F.F-enyl | 25                | 3,938                     | 36                        | 10,94             | 500                   | Lösung quietschgelb                    |
|          | P0204/4             | PCH-3H.F.F-enyl |                   | 3,938                     | 66                        | 5,97              | 500                   | zu gut löslich                         |
| 19.04.02 | P0204/5             | PCH-3H.F.F-enyl | 120               | 1,928                     | 37,8                      | 5,10              | 500                   | zu gut löslich                         |
| 22.04.02 | P0204/6             | PCH-3H.F.F-enyl | 120               | 4,106                     | 33                        | 12,44             | 500                   | zu gut löslich                         |
| 22.04.02 | P0204/7             | PCH-3H.F.F-enyl | 120               | 9,833                     | 40                        | 24,58             | 500                   | zu gut löslich                         |

Tabelle 8-8      Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (1).

| Versuchs-<br>nummer | Substanz         | Real-T<br>[°C] | TIC11<br>[°C] | Substanz-<br>einwaage [g] | Einwaage<br>CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer<br>[U/min] |
|---------------------|------------------|----------------|---------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------|
| P0101/1-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 30             | 32            | 0,513                     | 33,1                            | 1,55           | 450               |
| P0101/1-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 48             | 50            | 0,513                     | 33,1                            | 1,55           | 450               |
| P0101/1-3           | CCP-3O2-F.F-enyl | 31             | 33            | 0,513                     | 39,5                            | 1,30           | 450               |
| P0101/1-4           | CCP-3O2-F.F-enyl | 48             | 50            | 0,513                     | 39,5                            | 1,30           | 550               |
| P0101/2-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 31             | 33            | 0,209                     | 42,5                            | 0,49           | 550               |
| P0101/2-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 48             | 50            | 0,209                     | 42,5                            | 0,49           | 550               |
| P0102/1-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 25             | 25            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 46             | 50            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-3           | CCP-3O2-F.F-enyl | 37             | 40            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-4           | CCP-3O2-F.F-enyl | 42             | 45            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-5           | CCP-3O2-F.F-enyl | 56             | 60            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-2 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 46             | 50            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/1-3 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 37             | 40            | 0,13                      | 39                              | 0,33           | 600               |
| P0102/2-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 25             | 25            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 32             | 35            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-3           | CCP-3O2-F.F-enyl | 36             | 40            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-4           | CCP-3O2-F.F-enyl | 46             | 50            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-5           | CCP-3O2-F.F-enyl | 56             | 60            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-6           | CCP-3O2-F.F-enyl | 46             | 50            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-7           | CCP-3O2-F.F-enyl | 51             | 55            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-6 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 46             | 50            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-7 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 51             | 55            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |
| P0102/2-5 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 56             | 60            | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600               |

Tabelle 8-9      Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (2).

| Versuchs-<br>nummer | Substanz         | Real-T [°C] | TIC11 [°C] | Substanz-<br>einwaage [g] | Einwaage<br>CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer [U/min] |
|---------------------|------------------|-------------|------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| P0102/2-3 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 36          | 40         | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600            |
| P0102/2-8           | CCP-3O2-F.F-enyl | 41          | 45         | 0,13                      | 33                              | 0,39           | 600            |
| P0108/1-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 26          | 25         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 34          | 37         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-3           | CCP-3O2-F.F-enyl | 36          | 40         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-4           | CCP-3O2-F.F-enyl | 41,5        | 45         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-5           | CCP-3O2-F.F-enyl | 44,5        | 50         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-6           | CCP-3O2-F.F-enyl | 51          | 55         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-7           | CCP-3O2-F.F-enyl | 56          | 60         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-6 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 51          | 55         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-7 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 57          | 60         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-8           | CCP-3O2-F.F-enyl | 62          | 65         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-9           | CCP-3O2-F.F-enyl | 54,5        | 57,5       | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-10          | CCP-3O2-F.F-enyl | 53          | 56         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-11          | CCP-3O2-F.F-enyl | 70          | 70         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-12          | CCP-3O2-F.F-enyl | 73          | 75         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/1-13          | CCP-3O2-F.F-enyl |             | 80         | 0,342                     | 104                             | 0,33           | 450            |
| P0108/3-1           | CCP-3O2-F.F-enyl | 43,5        | 45         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-2           | CCP-3O2-F.F-enyl | 48          | 50         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-3           | CCP-3O2-F.F-enyl | 53          | 55         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-4           | CCP-3O2-F.F-enyl | 56          | 60         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-3 Wdh.      | CCP-3O2-F.F-enyl | 53          | 55         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-5           | CCP-3O2-F.F-enyl | 46,5        | 48         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-6           | CCP-3O2-F.F-enyl | 41          | 42         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-7           | CCP-3O2-F.F-enyl | 40          | 40         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |
| P0108/3-8           | CCP-3O2-F.F-enyl | 37          | 37         | 0,076                     | 101,5                           | 0,07           | 550            |

Tabelle 8-10 Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl und CCPO-3O2FF in Kohlendioxid (3).

| Versuchsnummer | Substanz    | Real-T [°C] | TIC11 [°C] | Substanz-einwaage [g] | Einwaage CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer [U/min] |
|----------------|-------------|-------------|------------|-----------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| P0109/2-2      | CCP-3O2-F.F | 37          | 37         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-3      | CCP-3O2-F.F | 43          | 45         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-4      | CCP-3O2-F.F | 32          | 33         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-5      | CCP-3O2-F.F | 40          | 40         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-6      | CCP-3O2-F.F | 48          | 50         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-7      | CCP-3O2-F.F | 52          | 55         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |
| P0109/2-8      | CCP-3O2-F.F | 58          | 60         | 0,122                 | 78                           | 0,16           | 500            |

| Versuchsnummer    | Substanz         | TIC11 [°C] | Substanz-einwaage [g] | Einwaage CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Rührer [U/min] |
|-------------------|------------------|------------|-----------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| P0201/1-1         | CCP-3O2-F.F-enyl | 25         | 0,308                 | 79,4                         | 0,39           | 500            |
| P0201/1-2         | CCP-3O2-F.F-enyl | 40         | 0,308                 | 79,4                         | 0,39           | 500            |
| P0201/1-3         | CCP-3O2-F.F-enyl | 50         | 0,308                 | 79,4                         | 0,39           | 500            |
| P0201/1-4         | CCP-3O2-F.F-enyl | 60         | 0,308                 | 79,4                         | 0,39           | 500            |
| P0201/5-1         | CCP-3O2-F.F-enyl | 25         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-2         | CCP-3O2-F.F-enyl | 37         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-3         | CCP-3O2-F.F-enyl | 45         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-4         | CCP-3O2-F.F-enyl | 40         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-2 Wdh.    | CCP-3O2-F.F-enyl | 37         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-2, 2.Wdh. | CCP-3O2-F.F-enyl | 37         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-5         | CCP-3O2-F.F-enyl | 35         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-6         | CCP-3O2-F.F-enyl | 32,5       | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-6 Wdh.    | CCP-3O2-F.F-enyl | 32,5       | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |
| P0201/5-7         | CCP-3O2-F.F-enyl | 30         | 0,1018                | 81,6                         | 0,12           | 450            |



Tabelle 8-11 Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (1).

| Versuchsnummer | Einwaage<br>Substanz<br>[g] | Einwaage<br>CO2 [g] | Gew. %<br>Substanz | Temperatur<br>[°C] | Druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck | 1. Temp. | 2. Temp. | 3. Temp. | 4. Temp. |
|----------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P0102/1-2      | 0,13                        | 39                  | 0,33               | 46,0               | 155         |          |          |          |          | 45,8     | 46       | 46,4     | 45,7     |
| P0102/1-5      | 0,13                        | 39                  | 0,33               | 55,7               | 193         |          |          |          |          | 55,4     | 55,8     | 55,9     | 55,6     |
| P0102/2-5      | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 55,6               | 199         | 198,5    | 198,7    | 198,5    | 198,7    | 55,9     | 55,4     | 55,5     | 55,4     |
| P0102/2-7      | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 51,9               | 194         |          |          |          |          | 51,6     | 52,3     | 51,6     | 52       |
| P0102/2-6 Wdh. | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 45,7               | 193         | 193      | 193,9    | 193      | 193,9    | 45,3     | 45,1     | 45       | 47,2     |
| P0102/2-7 Wdh. | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 51,1               | 193         | 192,4    | 193,8    | 192,4    | 193,8    | 50,9     | 51,3     | 51,1     | 51       |
| P0102/2-5 Wdh. | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 55,6               | 195         | 194,5    | 194      | 195      | 194,5    | 55,1     | 55,3     | 56       | 55,8     |
| P0102/2-8      | 0,13                        | 33                  | 0,39               | 42,4               | 200         | 198      | 202      | 200      | 200      | 42,7     | 42,1     | 42,1     | 42,6     |
| P0108/1-7      | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 55,8               | 230         | 231      | 230      | 229,5    | 230      | 55,8     | 55,6     | 56,2     | 55,5     |
| P0108/1-7 Wdh. | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 57,1               | 224         | 224,5    | 223      | 223,5    | 225      | 57,5     | 56,8     | 56,9     | 57,1     |
| P0108/1-8      | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 61,5               | 224         | 223,5    | 223      | 225,5    | 224,5    | 61,3     | 61,5     | 61,7     | 61,4     |
| P0108/1-9      | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 54,6               | 227         | 225,5    | 226      | 227,5    | 227      | 54,9     | 54,5     | 54,3     | 54,6     |
| P0108/1-11     | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 69,9               | 229         | 229      | 228,5    | 228      | 228,5    | 70,9     | 68,9     | 69,7     | 70,2     |
| P0108/1-12     | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 72,8               | 231         | 232      | 231      | 231      | 231,5    | 73,5     | 72,3     | 72,5     | 73       |
| P0108/1-13     | 0,342                       | 104                 | 0,33               | 77,7               | 235         | 235,5    | 235      | 234      | 234,5    | 78       | 77,7     | 77,2     | 77,9     |
| P0108/3-1      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 43,4               | 136         | 135      | 136      | 137      | 136      | 44       | 43,2     | 43       | 43,5     |
| P0108/3-2      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 48,0               | 138,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0108/3-3      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 52,5               | 142,3       | 142      | 141      | 144      | 142      | 52,5     | 52,2     | 52,9     | 52,3     |
| P0108/3-5      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 46,60              | 139,5       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0108/3-6      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 41,0               | 140,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0108/3-7      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 40,0               | 139,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0108/3-8      | 0,076                       | 101,5               | 0,07               | 36,8               | 135,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0109/2-1      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 28,4               | 81,0        | 87       | 80       | 76       | 81       | 27,1     | 27       | 29,6     | 29,8     |
| P0109/2-2      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 37,1               | 103,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0109/2-3      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 43                 | 117,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0109/2-4      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 32,3               | 89,5        |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0109/2-5      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 39,8               | 104,0       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0109/2-6      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 47,8               | 124         |          |          |          |          |          |          |          |          |

Tabelle 8-12      *Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl in Kohlendioxid (2).*

| Versuchsnummer | Einwaage<br>Substanz<br>[g] | Einwaage<br>CO2 [g] | Gew. %<br>Substanz | Temperatur<br>[°C] | Druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck | 1. Temp. | 2. Temp. | 3. Temp. | 4. Temp. |
|----------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| P0109/2-7      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 52,1               | 136,8       | 136      | 136      | 137      | 138      | 51,5     | 52,9     | 51,1     | 52,7     |
| P0109/2-8      | 0,122                       | 78                  | 0,16               | 58,0               | 146,3       | 146      | 146      | 146      | 147      | 58,2     | 57,8     | 58       | 58       |
| P0201/5-4      | 0,1018                      | 81,6                | 0,12               | 39,5               | 148         |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/5-2 Wdh. | 0,1018                      | 81,6                | 0,12               | 36,5               | 147,8       | 146      | 150      | 149      | 146      |          |          |          |          |
| P0201/5-5      | 0,1018                      | 81,6                | 0,12               | 35,5               | 154,8       | 154      | 157      | 153      | 155      |          |          |          |          |
| P0201/5-6      | 0,1018                      | 81,6                | 0,12               | 31,7               | 173         |          |          |          |          |          |          |          |          |
| P0201/5-7      | 0,1018                      | 81,6                | 0,12               | 30                 | 195         |          |          |          |          |          |          |          |          |

Tabelle 8-13 Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF–enyl mit Modifier (1).

| Versuchsnummer  | Real-T [°C] | TIC11 [°C] | Substanz [g] | CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Modifier          | Modifier [g] | Modifier Gew.% CO <sub>2</sub> | Modifier/ Enyl | Gew.% Enyl/Modifier | Gew.% Substanz/ (CO <sub>2</sub> +Mod.) | Rührer [U/min] |
|-----------------|-------------|------------|--------------|---------------------|----------------|-------------------|--------------|--------------------------------|----------------|---------------------|---|----------------|
| MP0101/3-1      | 33          | 35         | 0,209        | 31,1                | 0,67           | MeOH              | 2,29         | 7,36                           | 10,96          | 9,13                | 0,63                                    | 550            |
| MP0101/3-2      | 42          | 45         | 0,209        | 31,1                | 0,67           | MeOH              | 2,29         | 7,36                           | 10,96          | 9,13                | 0,63                                    | 550            |
| MP0101/4-1      | 25          | 25         | 0,108        | 31                  | 0,35           | MeOH              | 1,03         | 3,32                           | 9,54           | 10,49               | 0,34                                    | 500            |
| MP0101/4-2      | 31          | 33         | 0,108        | 31                  | 0,35           | MeOH              | 1,03         |                                | 9,54           | 10,49               | 0,34                                    | 500            |
| MP0101/4-3      | 38          | 40         | 0,108        | 31                  | 0,35           | MeOH              | 1,03         | 3,32                           | 9,54           | 10,49               | 0,34                                    | 500            |
| MP0101/4-4      | 48          | 50         | 0,108        | 31                  | 0,35           | MeOH              | 1,03         | 3,32                           | 9,54           | 10,49               | 0,34                                    | 500            |
| MP0101/5-1      | 25          | 25         | 0,296        | 42,3                | 0,70           | CHCl <sub>3</sub> | 0,662        | 1,57                           | 2,24           | 44,71               | 0,69                                    | 550            |
| MP0101/5-2      | 33          | 35         | 0,296        | 42,3                | 0,70           | CHCl <sub>3</sub> | 0,662        | 1,57                           | 2,24           | 44,71               | 0,69                                    | 550            |
| MP0101/5-3      | 38          | 42         | 0,296        | 42,3                | 0,70           | CHCl <sub>3</sub> | 0,662        | 1,57                           | 2,24           | 44,71               | 0,69                                    | 550            |
| MP0101/5-4      | 45          | 50         | 0,296        | 42,3                | 0,70           | CHCl <sub>3</sub> | 0,662        | 1,57                           | 2,24           | 44,71               | 0,69                                    | 550            |
| MP0101/5-5      | 55          | 60         | 0,296        | 42,3                | 0,70           | CHCl <sub>3</sub> | 0,662        | 1,57                           | 2,24           | 44,71               | 0,69                                    | 550            |
| MP0101/6-1      | 25          | 25         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 550            |
| MP0101/6-2      | 33          | 35         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 550            |
| MP0101/6-3      | 40          | 42         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 550            |
| MP0101/6-4      | 48          | 52         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 550            |
| MP0101/6-4 Wdh. | 48          | 52         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 600            |
| MP0101/6-5      | 42          | 45         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 600            |
| MP0101/6-6      | 38          | 40         | 0,296        | 38                  | 0,78           | CHCl <sub>3</sub> | 2,305        | 6,07                           | 7,79           | 12,84               | 0,73                                    | 600            |
| MP0107/2-1      | 25,7        | 25         | 0,768        | 47,6                | 1,61           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 25,63                          | 15,89          | 6,30                | 1,28                                    | 450            |
| MP0107/2-2      | 36          | 37         | 0,768        | 47,6                | 1,61           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 25,63                          | 15,89          | 6,30                | 1,28                                    | 450            |
| MP0107/2-3      | 44,7        | 45         | 0,768        | 47,6                | 1,61           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 25,63                          | 15,89          | 6,30                | 1,28                                    | 450            |
| MP0107/2-4      | 53,8        | 55         | 0,768        | 47,6                | 1,61           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 25,63                          | 15,89          | 6,30                | 1,28                                    | 450            |
| MP0107/2-5      | 63          | 65         | 0,768        | 47,6                | 1,61           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 25,63                          | 15,89          | 6,30                | 1,28                                    | 450            |
| MP0107/3-1      | 39,5        | 40         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |
| MP0107/3-2      | 48          | 50         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |
| MP0107/3-3      | 57,8        | 60         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |
| MP0107/3-4      | 62,5        | 65         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |
| MP0107/3-5      | 78          | 80         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |
| MP0107/3-6      | 85,7        | 85         | 0,768        | 64,6                | 1,19           | CHF <sub>3</sub>  | 12,2         | 18,89                          | 15,89          | 6,30                | 1,00                                    | 450            |

Tabelle 8-14 Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF-enyl mit Modifier (2).

| Versuchsnummer  | Real-T [°C] | TIC11 [°C] | Substanz [g] | CO <sub>2</sub> [g] | Gew.% Substanz | Modifier         | Modifier [g] | Modifier Gew.% CO <sub>2</sub> | Modifier/ Enyl | Gew.% Enyl/Modifier | Gew.% Substanz/ (CO <sub>2</sub> +Mod.) | Rührer [U/min] |
|-----------------|-------------|------------|--------------|---------------------|----------------|------------------|--------------|--------------------------------|----------------|---------------------|---|----------------|
| MP0107/4-1      | 43          | 45         | 0,768        | 95                  | 0,81           | CHF <sub>3</sub> | 12,2         | 12,84                          | 15,89          | 6,30                | 0,72                                    |                |
| MP0107/4-2      | 57          | 60         | 0,768        | 95                  | 0,81           | CHF <sub>3</sub> | 12,2         | 12,84                          | 15,89          | 6,30                | 0,72                                    |                |
| MP0107/4-3      | 65          | 80         | 0,768        | 95                  | 0,81           | CHF <sub>3</sub> | 12,2         | 12,84                          | 15,89          | 6,30                | 0,72                                    | 450            |
| MP0107/4-4      | 69          | 70         | 0,768        | 95                  | 0,81           | CHF <sub>3</sub> | 12,2         | 12,84                          | 15,89          | 6,30                | 0,72                                    | 450            |
| MP0107/4-5      | 75          | 75         | 0,768        | 95                  | 0,81           | CHF <sub>3</sub> | 12,2         | 12,84                          | 15,89          | 6,30                | 0,72                                    | 450            |
| MP0107/6-1      | 39          | 40         | 0,768        | 33,5                | 2,29           | CHF <sub>3</sub> | 36,3         | 108,36                         | 47,27          | 2,12                | 1,10                                    | 450            |
| MP0107/6-2      | 58          | 60         | 0,768        | 33,5                | 2,29           | CHF <sub>3</sub> | 36,3         | 108,36                         | 47,27          | 2,12                | 1,10                                    | 450            |
| MP0107/6-3      | 71          | 70         | 0,768        | 33,5                | 2,29           | CHF <sub>3</sub> | 36,3         | 108,36                         | 47,27          | 2,12                | 1,10                                    | 450            |
| MP0107/6-4      | 80          | 80         | 0,768        | 33,5                | 2,29           | CHF <sub>3</sub> | 36,3         | 108,36                         | 47,27          | 2,12                | 1,10                                    | 450            |
| MP0107/8-1      | 85          | 80         | 0,342        | 31,2                | 1,10           | CHF <sub>3</sub> | 35,8         | 114,74                         | 104,68         | 0,96                | 0,51                                    | 450            |
| MP0107/8-2      | 58          | 60         | 0,342        | 31,2                | 1,10           | CHF <sub>3</sub> | 35,8         | 114,74                         | 104,68         | 0,96                | 0,51                                    | 450            |
| MP0107/9-1      | 43          | 40         | 0,342        | 53,2                | 0,64           | CHF <sub>3</sub> | 35,8         | 67,29                          | 104,68         | 0,96                | 0,38                                    | 450            |
| MP0107/9-2      | 43          | 45         | 0,342        | 53,2                | 0,64           | CHF <sub>3</sub> | 35,8         | 67,29                          | 104,68         | 0,96                | 0,38                                    | 450            |
| MP0108/2-1      | 25,5        | 25         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-2      | 36          | 37         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-3      | 42          | 45         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-4      | 54          | 60         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-5      | 53          | 55         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-6      | 38          | 40         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-7      | 47          | 50         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-8      | 45          | 48         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-9      | 58          | 65         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-4 Wdh. | 56          | 60         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-5 Wdh. | 51          | 55         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-8 Wdh. | 45          | 48         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 500            |
| MP0108/2-3 Wdh. | 42          | 45         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 450            |
| MP0108/2-10     | 70          | 70         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 450            |
| MP0108/2-11     | 75          | 75         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 450            |
| MP0108/2-12     | 80          | 80         | 0,342        | 87,4                | 0,39           | MeOH             | 3,143        | 3,60                           | 9,19           | 10,88               | 0,38                                    | 450            |
| MP0201/2-1      | 47          | 50         | 0,308        | 60,4                | 0,51           | MeOH             | 2,81         | 4,65                           | 9,12           | 10,96               | 0,49                                    | 500            |
| MP0201/2-2      | 55          | 60         | 0,308        | 60,4                | 0,51           | MeOH             | 2,81         | 4,65                           | 9,12           | 10,96               | 0,49                                    | 500            |

Tabelle 8-15      Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF–enyl mit Modifier (3).

| Versuchsnummer  | TIC11<br>[°C] | Substanz<br>[g] | CO <sub>2</sub> [g] | Gew.%<br>Substanz | Modifier          | Modifier<br>[g] | Modifier<br>Gew.% CO <sub>2</sub> | Modifier/<br>Enyl | Gew.%<br>Enyl/Modifier | Gew.%<br>Substanz/<br>(CO <sub>2</sub> +Mod.) | Rührer<br>[U/min] |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|---|-------------------|
| MP0201/3-1      | 60            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-2      | 65            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-1 Wdh. | 60            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-3      | 50            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-3 Wdh. | 50            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-4      | 45            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-5      | 40            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-6      | 35            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-4 Wdh. | 45            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-6 Wdh. | 35            | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/3-7      | 52,5          | 0,308           | 72,9                | 0,42              | MeOH              | 2,81            | 3,85                              | 9,12              | 10,96                  | 0,41  | 500               |
| MP0201/4-1      | 25            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-2      | 50            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-3      | 40            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-4      | 45            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-5      | 55            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-5 Wdh. | 55            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-6      | 60            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-7      | 65            | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |
| MP0201/4-8      | 42,5          | 0,367           | 62,1                | 0,59              | CHCl <sub>3</sub> | 3,453           | 5,56                              | 9,41              | 10,63                  | 0,56  | 500               |

Tabelle 8-16 Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-302FF-enyl mit Modifier.

| Versuchsnummer  | CCPO-enyl [g] | CO <sub>2</sub> [g] | Gew. % Substanz | Modifier          | Trübungs-temp. [°C] | Trübungs-druck [bar] | 1. Druck | 2. Druck | 3. Druck | 4. Druck | 1. Temp. | 2. Temp. | 3. Temp. | 4. Temp. |
|-----------------|---------------|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| MP0101/4-4      | 0,108         | 31                  | 0,35            | MeOH              | 45,85               | 138,3                | 138      | 144      | 131      | 140      | 46,1     | 46       | 45,3     | 46       |
| MP0101/6-4      | 0,296         | 38                  | 0,78            | CHCl <sub>3</sub> | 47,63               | 195,0                |          |          |          |          | 47,7     | 47,6     | 47,6     | 47,6     |
| MP0101/6-4 Wdh. | 0,296         | 38                  | 0,78            | CHCl <sub>3</sub> | 47,23               | 175,0                |          |          |          |          | 47,3     | 47,1     | 47,5     | 47       |
| MP0101/6-5      | 0,296         | 38                  | 0,78            | CHCl <sub>3</sub> | 42,50               | 166,7                | 162,4    | 176      | 162      |          | 42,1     | 42,6     | 42,8     | 42,5     |
| MP0108/2-4      | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 53,23               | 148,5                | 153      | 140      | 148      | 153      | 53,3     | 52,9     | 52,8     | 53,9     |
| MP0108/2-5      | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 51                  | 150,0                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0108/2-7      | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 47,13               | 166,6                | 167,5    | 167      | 166      | 166,5    | 47       | 48,1     | 47,1     | 46,3     |
| MP0108/2-8      | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 45                  | 180,0                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0108/2-9      | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 57,98               | 160,1                | 162      | 160      | 159      | 160      | 57,8     | 57,8     | 58,1     | 58,2     |
| MP0108/2-4 Wdh. | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 55,30               | 155,5                | 160      | 152      | 158      | 152      | 55,1     | 54,7     | 56       | 55,4     |
| MP0108/2-5 Wdh. | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 51,10               | 155,5                | 158      | 156      | 155      | 153      | 51,1     | 51,1     | 51       | 51,2     |
| MP0108/2-8 Wdh. | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 44,90               | 180,0                | 174      | 181      | 188      | 177      | 44,8     | 44,7     | 45,2     | 44,9     |
| MP0108/2-3 Wdh. | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 42                  | 214,5                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0108/2-10     | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 69,6                | 170,75               |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0108/2-11     | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 75,1                | 179                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0108/2-12     | 0,342         | 87,4                | 0,39            | MeOH              | 79,6                | 185                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0201/3-3 Wdh. | 0,308         | 72,9                | 0,42            | MeOH              | 46,3                | 135,5                | 134      | 137      | 135      | 136      |          |          |          |          |
| MP0201/3-4      | 0,308         | 72,9                | 0,42            | MeOH              | 42                  | 141,8                | 139      | 142      | 143      | 143      |          |          |          |          |
| MP0201/3-5      | 0,308         | 72,9                | 0,42            | MeOH              | 38                  | 153,3                | 152      | 154      | 153      | 154      |          |          |          |          |
| MP0201/3-6      | 0,308         | 72,9                | 0,42            | MeOH              | 33                  | 210                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0201/4-2      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 47,5                | 187,5                | 185      | 187      | 190      | 188      |          |          |          |          |
| MP0201/4-4      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 43,8                | 196,5                | 192      | 195      | 200      | 199      |          |          |          |          |
| MP0201/4-5      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 52,2                | 169,3                | 170      | 169      | 168      | 170      |          |          |          |          |
| MP0201/4-6      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 57,1                | 176,0                | 175      | 176      | 177      | 176      |          |          |          |          |
| MP0201/4-7      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 61,5                | 180,5                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| MP0201/4-8      | 0,367         | 62,1                | 0,59            | CHCl <sub>3</sub> | 42,2                | 229,0                | 226      | 230      | 232      | 228      |          |          |          |          |

Tabelle 8-17 Versuche: Sichtzellenmessungen CCPO-3O2FF und CCPO-3O2FF-enyl mit Wasserstoff.

| Versuchs-nummer | Substanz         | Real- T<br>[°C] | TIC 11<br>[°C] * | Subst. [g] | CO <sub>2</sub><br>[g] | Gew.%<br>Subs. | H <sub>2</sub> -<br>Druck<br>[bar] | bei<br>Temp.<br>[K] | H <sub>2</sub> [g] | Gew%<br>H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /<br>Enyl | Rührer<br>[U/min] |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------|------------------------|----------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|---|--------------------------|-------------------|
| HP0109/3-1      | CCP-3O2-F.F      | 47,5            | 50               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/3-2      | CCP-3O2-F.F      | 25              | 25               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/3-3      | CCP-3O2-F.F      | 29,5            | 30               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/3-4      | CCP-3O2-F.F      | 34,5            | 35               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/3-5      | CCP-3O2-F.F      | 39              | 40               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/3-6      | CCP-3O2-F.F      | 56              | 60               | 0,122      | 83                     | 0,15           | 1,5                                | 307                 | 0,0066             | 0,00797                                 | 9,8                      | 500               |
| HP0109/4-1      | CCP-3O2-F.F      | 25              | 25               | 0,122      | 79                     | 0,15           | 15                                 | 294                 | 0,0691             | 0,08747                                 | 102,5                    | 500               |
| HP0109/4-2      | CCP-3O2-F.F      | 39              | 40               | 0,122      | 79                     | 0,15           | 15                                 | 294                 | 0,0691             | 0,08747                                 | 102,5                    | 500               |
| HP0109/4-3      | CCP-3O2-F.F      | 57              | 60               | 0,122      | 79                     | 0,15           | 15                                 | 294                 | 0,0691             | 0,08747                                 | 102,5                    | 500               |
| HP0110/1-1      | CCP-3O2-F.F      |                 | 25               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-2      | CCP-3O2-F.F      |                 | 40               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-3      | CCP-3O2-F.F      |                 | 45               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-4      | CCP-3O2-F.F      |                 | 50               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-5      | CCP-3O2-F.F      |                 | 55               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-6      | CCP-3O2-F.F      |                 | 60               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 500               |
| HP0110/1-7      | CCP-3O2-F.F      |                 | 35               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 550               |
| HP0110/1-8      | CCP-3O2-F.F      |                 | 30               | 0,122      | 84                     | 0,15           | 10,4                               | 295                 | 0,0477             | 0,05684                                 | 70,8                     | 550               |
| HP0110/2-1      | CCP-3O2-F.F-enyl | 25              | 25               | 0,122      | 55                     | 0,22           | 10,3                               | 296                 | 0,0471             | 0,08569                                 | 69,9                     | 500               |
| HP0110/2-2      | CCP-3O2-F.F-enyl |                 | 37               | 0,122      | 55                     | 0,22           | 10,3                               | 296                 | 0,0471             | 0,08569                                 | 69,9                     | 500               |
| HP0110/2-3      | CCP-3O2-F.F-enyl |                 | 45               | 0,122      | 55                     | 0,22           | 10,3                               | 296                 | 0,0471             | 0,08569                                 | 69,9                     | 500               |
| HP0110/2-4      | CCP-3O2-F.F-enyl |                 | 60               | 0,122      | 55                     | 0,22           | 10,3                               | 296                 | 0,0471             | 0,08569                                 | 69,9                     | 500               |
| HP0110/2-5      | CCP-3O2-F.F-enyl |                 | 65               | 0,122      | 55                     | 0,22           | 10,3                               | 296                 | 0,0471             | 0,08569                                 | 69,9                     | 500               |
| HP0110/3-1      | CCP-3O2-F.F-enyl |                 | 25               | 0,122      | 100                    | 0,12           | 10,7                               | 299                 | 0,0485             | 0,04847                                 | 71,9                     | 500               |
| HP0110/3-2      |                  |                 | 40               | 0,122      | 100                    | 0,12           | 10,7                               | 299                 | 0,0485             | 0,04847                                 | 71,9                     | 500               |

*Tabelle 8-18 Ergebnisse: Sichtzellenmessungen CCPO-302FF mit Wasserstoff.*

[illegible]



Tabelle 8-19 Katalysatorherstellung.

| Zeolith          | Herkunft | Pd-Quelle                             | Belegung berechnet<br>/ % (g/g) | reale Pd- Belegung<br>/ % (g/g) | Präparations-<br>nummer | Bedingungen | Trocknung            | Oxidation                         | Reduktion                                       |
|------------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|---|
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 2,2                             | 01-ZSM-5/B              | 72 h, 20°C  | 110°C, Vakuum, 3 ½ h | keine                             | keine   |
|                  |          |                                       |                                 |                                 | 01-ZSM-5/C              |             | 110°C, Vakuum, 3 ½ h | 150°C, 100mbar<br>Luftstrom, 24h  | keine   |
|                  |          |                                       |                                 |                                 | 01-ZSM-5/F              |             | 110°C, Vakuum, 3 ½ h | 2°/min 300 °C, 2h<br>im Luftstrom | 2°/min 350°C, 1½h im<br>Wasserstoffstrom        |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 2,6                             | 02-ZSM-5                | 24 h, 20°C  | 110°C, Vakuum, 24h   | keine                             | keine   |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 0,5                             | 03-ZSM-5                | 96 h, 60°C  | luftgetrocknet       |                                   |   |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$           | 6,4                             | 6,2                             | 04-ZSM-5                | 120 h, 20°C | luftgetrocknet       | keine                             | 10°/min 300°C, 3h im<br>Wasserstoffstrom        |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$           | 5,1                             |                                 | 05-ZSM-5                | 120 h, 20°C | luftgetrocknet       | keine                             | 250 - 300°C, 2h im<br>Wasserstoffstrom          |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$           | 1,2                             |                                 | 06-ZSM-5                | 72 h, 20°C  |                      |                                   |   |
| ZSM-5            | Uetikon  | $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$           | 5                               |                                 | 07-ZSM-5                | 72 h, 20°C  |                      |                                   |   |
| Mordenit         | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 5                               | 01-Mord                 | 24 h, 20°C  | 110°C, Vakuum, 24h   | keine                             | 10°/min 300°C, 2h im<br>Wasserstoffstrom        |
| Mordenit         | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               |                                 | 02-Mord                 | 48 h, 20°C  | luftgetrocknet       | keine                             | 10°/min 270-320°C,<br>3h im<br>Wasserstoffstrom |
| β-Zeolith        | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 4,1                             | 01-β                    | 24 h, 20°C  | luftgetrocknet       | keine                             | 10°/min 300°C, 2h im<br>Wasserstoffstrom        |
| β-Zeolith        | Uetikon  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 4,7                             | 02-β                    | 24 h, 20°C  | luftgetrocknet       | keine                             | 300°C, 3h Formiergas                            |
| Si-MCM-41        | Degussa  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 1                               | 1,2                             | 01-Si-MCM               | 144 h, 20°C | 110°C, Vakuum, 24h   | keine                             | 300°C, 2h Formiergas                            |
| Monospher<br>500 | Merck    | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 0                               | Spher5-1                | 48 h, 20°C  | 110°C, Vakuum, 24h   |                                   |   |
| Si-MCM-41        | Degussa  | $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | 5                               | 5,2                             | 02-Si-MCM               | 144 h, 20°C | 110°C, Vakuum, 24h   | keine                             |   |

Tabelle 8-20 Hydrierungen in der Schüttelente.

| Hydrier-<br>nummer | Versuchs-<br>nummer | Lösungsmittel | Katalysator  | GC-<br>Analyse<br>% Edukt | HPLC-<br>Analyse<br>% cis | HPLC-<br>Analyse<br>% trans |
|--------------------|---------------------|---------------|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 11904/32           | SV99/1              | Heptan        | Pd-C-5% feucht   | 0                         | 70                        | 30                          |
| 11904/33           | SV99/2              | THF           | Deloxan APII 5% Pd, Degussa                                      | 0                         | 60                        | 40                          |
| 11904/35           | SV99/3              | THF           | 5% Pd-zeolite dry reduced, Engelhard                             | 0                         | 56,5                      | 43,5                        |
| 11904/38           | SV0001/1            | THF           | 5% Pd-graphite, Johnson-Matthey                                  | 0                         | 54,6                      | 45,4                        |
| 11904/38           | SV0001/2            | THF           | 5% Pd-graphite, Johnson-Matthey                                  | 0                         | 54,5                      | 45,5                        |
| 11904/40           | SV0002/1            | THF           | 5% Pd-Mordenit, Engelhard  | 0                         | 59,4                      | 40,6                        |
| 11904/48           | SV0005/1            | Heptan        | Pd-ZSM-5 (01-ZSM-5/F), Uetikon/Jourdan                           | 0                         | 54,4                      | 45,6                        |
| 11904/49           | SV0005/2            | Heptan        | 2% Pd-Y-Zeolith, Johnson-Matthey                                 | 0                         | 50                        | 50                          |
| 11904/50           | SV0005/3            | Heptan        | 5% Pd-Mordenit, Engelhard  | 0                         | 52,7                      | 47,3                        |
| 11904/51           | SV0005/4            | Heptan        | 2% Pd-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Heraeus | 0                         | 49,7                      | 50,3                        |
| 12013/36           | SV0108/1            | THF           | Pd-C-5% feucht   | 0                         | 61,3                      | 38,7                        |
| 11904/78           | SV0201/1            | THF           | 0,14% Pd/HY Zeolith, Engelhard                                   | k. U.                     |                           |                             |
| 11904/79           | SV0201/2            | Heptan        | Pd-C-5% feucht   | 0                         | 65,4                      | 34,6                        |
| 11904/80           | SV0201/3            | Heptan        | Pd-C-5% feucht   | 0                         | 65                        | 35                          |
| 11904/82           | SV0202/1            | Heptan        | Pd-C-5% feucht   |                           | 66                        | 34                          |
| 11904/83           | SV0202/2            | Heptan/MeOH   | RaCu feucht  | k. U.                     |                           |                             |

Tabelle 8-21 Hydrierungen im Autoklaven mit konventionellen Lösungsmitteln, Pd-Katalysatoren.

| Hydrier-nummer | Versuchs-nummer | Druck [bar] | Lösungsmittel       | Temp. [°C] | Katalysator  | Versuchs-dauer [h] | GC-Analyse % Edukt | HPLC-Analyse % cis | HPLC-Analyse % trans |
|----------------|-----------------|-------------|---------------------|------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| 11904/41       | NBV0003/1       | 5           | THF                 | RT         | 5% Pd-Mordenit, Engelhard  | 22                 | 11,5               | n. f.              | n. f.                |
| 11904/42       | NBV0003/2       | 5           | THF                 | RT         | 5% Pd-Mordenit, Engelhard  | 66                 | 0                  | 53                 | 47                   |
| 11904/43       | NBV0003/3       | 5           | THF                 | RT         | 5% Pd-USY-Zeolith, Engelhard                                     | 17                 | 0                  | 53,7               | 46,3                 |
| 11904/44       | NBV0003/4       | 5           | THF                 | RT         | 2% Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , Heraeus | 17                 | 0                  | 49,8               | 50,2                 |
| 11904/52       | NBV0005/1       | 5           | Heptan              | RT         | 01-ZSM-5/F, Uetikon/Jourdan                                      | 4                  | 6                  | 63,7               | 36,3                 |
| 11904/61       | NBV0101/1       | 5           | Essigester/ Ethanol | RT         | RaNi, sauer  | 120                | 0                  | 40,4               | 59,6                 |
| 15858/12       | 01/SJ/009       | 5           | Heptan              | RT         | LG-2, Pd-Mordenit, Engelhard *                                   |                    | >50                | n. f.              | n. f.                |
| 11904/66       | NBV0104/2       | 5           | MeOH                |            | Pd-C 5%, wasserfeucht  | 2                  | 0                  | 53,7               | 46,3                 |
| 11904/75       | NBV0110/2       | 5           | Heptan              | RT         | Pd-C 5%, trocken, Mordenit                                       | 22                 | 0                  | 56                 | 44                   |
| 11904/84       | NBV0202/1       | 5           | Heptan/MeOH         | 100        | RaCu feucht  | 24                 | 100                |                    |                      |
| 11904/85       | NBV0203/1       |             | Ethylacetat/MeOH    | 150        | Pd-C 5% feucht, sauer  | 24                 | 0                  | 58                 | 42                   |
| 11904/86       | NBV0232/2       | 5           | Ethylacetat/MeOH    | 150        | Pd-C 5% feucht, basisch  | 24                 | 0                  | 51,8               | 48,2                 |
| 11904/87       | NBV0203/3       | 5           | Toluol              | RT         | Pd-C 5% feucht, basisch  | 120                | 0                  |                    | 54,8                 |
| 11904/88       | NBV0204/1       | 5           | Xylol               | RT         | Pd-C-5% feucht   | 24                 | 0                  | 46,5               | 53,5                 |

Tabelle 8-22 Hydrierungen im Autoklaven mit konventionellen Lösungsmitteln, Raney-Nickel.

| Versuchsnummer | Druck [bar] | Lösungsmittel | Temp. [°C] | Katalysator                 | Versuchsdauer [h] | GC-Analyse % Edukt | HPLC-Analyse % Edukt | HPLC-Analyse % cis | HPLC-Analyse % trans |
|----------------|-------------|---------------|------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| NBV0101/1      | 5 bar       | EtOAc/ EtOH   | RT         | RaNi, sauer                 | 120               | 0                  |                      | 40,4               | 59,6                 |
| NBV0103/1      | 5 bar       | EtOAc/ EtOH   | RT         | RaNi, sauer                 | 5                 | 64                 | 76                   | 41,4               | 58,6                 |
| NBV0104/1      | 5 bar       | MeOH          | 40         | RaNi                        | 96                | 50                 |                      | 40,4               | 59,6                 |
| NBV0104/3      | 5 bar       | MeOH          |            | RaNi                        | 144               | 40                 | 52,5                 | 41,7               | 58,3                 |
| NBV0104/4      | 5 bar       | MeOH          |            | RaNi                        | 24                | 56                 | 68,6                 | 38,6               | 61,4                 |
| NBV0108/1      | 5 bar       | Heptan        | 100        | RaNi MeOH-f.                | 54                | 89                 | 92,8                 | 50,7               | 49,3                 |
| NBV0108/2      | 5 bar       | EtOAc/ MeOH   | RT         | RaNi MeOH-f., sauer         | 120               |                    | 0                    | 22,7               | 77,3                 |
| NBV0108/3      | 5 bar       | EtOAc/ MeOH   | RT         | RaNi MeOH-f., sauer         | 168               | 3                  | 5,2                  | 40,2               | 59,8                 |
| NBV0109/1      | 5 bar       | Heptan        | RT         | RaNi heptanfeucht, Mordenit | 48                | 0,6                | 0                    | 33,6               | 66,4                 |
| NBV0110/1      | 5 bar       | Heptan        | RT         | RaNi heptanfeucht, Mordenit | 72                | 0,9                |                      | 34,1               | 65,9                 |
| NBV0104/3      | 5 bar       | MeOH          |            | RaNi                        | 144               | 40                 | 52,5                 | 41,7               | 58,3                 |
| NBV0104/4      | 5 bar       | MeOH          |            | RaNi                        | 24                | 56                 | 68,6                 | 38,6               | 61,4                 |
| NBV0108/1      | 5 bar       | Heptan        | 100        | RaNi MeOH-f.                | 54                | 89                 | 92,8                 | 50,7               | 49,3                 |
| NBV0108/3      | 5 bar       | EtOAc/ MeOH   | RT         | RaNi MeOH-f., sauer         | 168               | 3                  | 5,2                  | 40,2               | 59,8                 |
| NBV0109/1      | 5 bar       | Heptan        | RT         | RaNi heptanfeucht, Mordenit | 48                | 0,6                | 0                    | 33,6               | 66,4                 |
| NBV0110/1      | 5 bar       | Heptan        | RT         | RaNi heptanfeucht, Mordenit | 72                | 0,9                |                      | 34,1               | 65,9                 |

Tabelle 8-23 Hydrierungen im Autoklaven mit Kohlendioxid.

| Hydrier-<br>nummer | Versuchs-<br>nummer | Katalysator    | CO <sub>2</sub><br>[bar],<br>20 °C | Gesamt-<br>druck<br>[bar],<br>20 °C | H <sub>2</sub> [bar],<br>20 °C | Temp.<br>[°C]   | Gesamt-<br>druck bei<br>T <sub>reaktion</sub><br>[bar] | Versuchs-<br>dauer [h] | GC-<br>Analyse<br>% Edukt | HPLC-<br>Analyse<br>% cis | HPLC-<br>Analyse<br>% trans |
|--------------------|---------------------|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---|--|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 11904/54           | BV0006/1            | 02-β           | 67                                 | 100                                 | 33                             | 40  | 120  | 17                     | 3,5                       | 60                        | 40                          |
| 11904/55           | BV0006/2            | 01-Mord        | 70                                 | 102                                 | 32                             | 42 *  | 123  | 20                     | 10,7                      | 63                        | 37                          |
| 11904/56           | BV0006/3            | 02-Mord        | 71                                 | 106                                 | 35                             | 38 *  | 110  | 120                    | 1                         | 55,5                      | 44,5                        |
| 11904/57           | BV0006/4            | 04-ZSM-5       | 67                                 | 104                                 | 37                             | 40 *  | 119  | 20                     | 0                         | 51                        | 49                          |
| 11904/60           | BV0007/2            | 04-ZSM-5       | 69                                 | 80                                  | 11                             | 60 *  | 130  | 187                    | 0                         | 52,5                      | 47,5                        |
| 11904/62           | BV0102/1            | 5% Pd-Mordenit | 51                                 | 54,4                                | 5                              | 110   | 150  | 3                      | 0                         | 52                        | 48                          |
| 11904/63           | BV0103/1            | GP-01/Mo-5     | 56                                 | 57                                  | 3                              | 80  | 150  | 90                     | 61,6                      | 55,6                      | 44,4 °                      |
| 11904/69           | BV0106/1            | Ni-β-1         | 57                                 | 67                                  | 10                             | 60  | 130  | 48                     | 100                       |                           |                             |
| 11904/70           | BV0108/1            | Pd-C-5% wf     | 59,5                               | 72,3                                | 13                             | 25  | 72,3   | 24                     | 93                        |                           |                             |
| 11904/76           | BV0110/1            | Pd-C-5%        | 78                                 | 83                                  | 5                              | 40  | 140  | 72                     | 0                         | 52,7                      | 47,3                        |
|                    |                     |                |                                    |                                     |                                |   |  |                        |                           |                           |                             |
|                    |                     |                |                                    |                                     |                                | * Manteltemperatur, weil Pt100 innen nicht betriebsbereit |  |                        |                           |                           |                             |

Tabelle 8-24      Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: Versuchsnumerierung.

| Versuchsnummer | Hydrier-nummer | PI10 [bar] | Kat. [g] | PIC6 [bar] | N <sub>H2</sub> | Taktrate (OTG) | H <sub>2</sub> -Partialdruck [bar] | Eduktfluß [mmol/min] | Flußrate [ml/min] | TIC2     | TIC3     | TIC6 | TIC7 | FT FI1 [mm] |
|----------------|----------------|------------|----------|------------|-----------------|----------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|----------|----------|------|------|-------------|
| V99/001        | 11904/36       | 100        | 1 #      | 110        | 1,5             | 193 (99,9s)    | 1,2/1,35                           | 0,9                  | 0,2               | 70       | 80       | 40   |      | 100         |
| V99/002        | 11904/36       | 120        | -        | 130        | 0,75            | 387 (99,9s)    |                                    | 0,9                  | 0,2               | 70       | 80       | 40   |      | 100         |
| V99/003        | 11904/36       | 100        | -        | 120        | 3               | 193 (99,9s)    | 2,5/2,7                            | 0,9                  | 0,2               | 70       | 80       | 50   |      | 100         |
| V99/004        | 11904/37       | 100        | 1,5 #    | 120        | 3               | 193 (99,9s)    | 3,15                               | 0,9                  | 0,2               | 70       | 80       | 50   |      | 80          |
| V99/005        | 11904/37       | 100        | -        | 120        | 6               | 193 (99,9s)    | 3,15                               | 0,45                 | 0,1               | 60 => 70 | 80       | 60   |      | 80          |
| V0001/001      | 11904/37       | 100        | -        | 120        | 6               | 193 (99,9s)    | 3,15                               | 0,45                 | 0,1               | 70       | 80       | 60   |      | 80          |
| V0001/002      | 11904/37       | 100        | -        | 120        | 3               | 387 (99,9s)    | 1,6                                | 0,45                 | 0,1               | 70       | 80       | 60   |      | 80          |
| V0001/003      | 11904/37       | 120        | -        | 140        | 3               | 183 (99,9s)    | 3                                  | 0,9                  | 0,2               | 70 => 65 | 80 => 75 | 60   |      | 100         |
| V0001/004      | 11904/37       | 140        | -        | 160        | 3               | 183 (99,9s)    | 3                                  | 0,9                  | 0,2               | 65       | 75       | 60   |      | 100         |
| V0001/005      | 11904/37       | 160        | -        | 180        | 3               | 183 (99,9s)    | 3                                  | 0,9                  | 0,2               | 65       | 75       | 60   |      | 100         |
| V0001/006      | 11904/37       | 140        | -        | 160        | 3               | 183 (99,9s)    | 3                                  | 0,9                  | 0,2               | 65       | 75       | 60   |      | 100         |
| V0001/007      | 11904/37       | 160        | -        | 180        | 3               | 183 (99,9s)    | 3                                  | 0,9                  | 0,2               | 65       | 75       | 60   |      | 100         |
| V0002/01       | 11904/39       | 100        | 2,2 \$   | 120        | 6               | 183 (99,9s)    | 3,15                               | 0,45                 | 0,1               | 65 => 70 | 75 => 80 | 60   |      | 80          |
| V0010/1        | 15935/2        | 100        | 2 *      | 170        | 22              | 183 (99,9s)    | 7,3                                | 0,3                  | 0,1               | 70       | 80       | 60   | 80   | 80          |
| V0011/1        | 15935/2        | 100        | -        | 150        | 22              | 183 (99,9s)    | 7,3                                | 0,3                  | 0,1               | 70       | 80       | 60   | 80   | 80          |

# Deloxan

\$ Mordenit, Engelhard

\* Y-Zeolith, Engelhard

Tabelle 8-25      *Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: Katalysatorschüttungen.*

| <b>Kat für Versuch</b>     | <b>Kat-Masse [g]</b> | <b>Höhe der Kat-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GW-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GW-Schicht [mm]</b> |
|----------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| V99/001-3                  | 1                    | 60mm<br>abgeschätzt              | nicht bestimmt                     | nicht bestimmt                     | nicht bestimmt                     | nicht bestimmt                     |
| V99/004-15,<br>V0001/001-7 | 1,5                  | 80                               | 40                                 | 2                                  | 40                                 | 3                                  |
| V0002/01                   | 2,2                  | 47 => 125 *                      | 35                                 | 2                                  | 20                                 | 3                                  |
| V0010/1                    | 2                    | ca. 145mm *                      | 0                                  | 3                                  | 0                                  | 2                                  |

\* mit Glaskugeln aufgefüllt

Tabelle 8-26      Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: Enylkonzentration.

| Versuchsnummer | Hydriernummer | Flowmeter<br>[mm] | Durchfluß CO <sub>2</sub><br>[cm <sup>3</sup> /min]                | Durchfluß CO <sub>2</sub><br>[g/min] | Durchfluß Enyl<br>[g/min] | Konzentration Enyl /<br>% (g/g) |
|----------------|---------------|-------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| V99/001        | 13889/12      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V99/002        | 13889/12      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V99/003        | 13889/12      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V99/004        | 13889/13      | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,212                     | 5,9                             |
| V99/005        | 13889/13      | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,106                     | 3,0                             |
| V0001/001      | 13889/13      | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,106                     | 3,0                             |
| V0001/002      | 13889/13      | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,106                     | 3,0                             |
| V0001/003      | 13889/13      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V0001/004      | 13889/13      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V0001/005      | 13889/13      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V0001/006      | 13889/13      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V0001/007      | 13889/13      | 100               | 2333   | 4,437366                             | 0,212                     | 4,8                             |
| V0002/01       | 13889/15      | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,106                     | 3,0                             |
| V0010/1        | 15935/2       | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,1                       | 2,8                             |
| V0011/1        | 15935/2       | 80                | 1883   | 3,581466                             | 0,1                       | 2,8                             |
|                |               |                   |  |                                      |                           |                                 |
|                |               |                   | Dichte CO <sub>2</sub> (1bar, 20°C) =<br>0,001902g/cm <sup>3</sup> |                                      |                           |                                 |



Tabelle 8-27      Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: trans-Ausbeuten (1).

| Versuchsnummer | Hydriernummer | Datum    | Druck [bar] | H <sub>2</sub> -Überschuß | Eduktfluß [mmol/min] | Tempbereich [°C] | FT F11 [mm] | Reaktionsdauer | Probennummer | GC-Analyse % Edukt | HPLC-Analyse % cis | HPLC-Analyse % trans |
|----------------|---------------|----------|-------------|---------------------------|----------------------|------------------|-------------|----------------|--------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| V99/001        | 11904/36      | 08.12.99 | 100         | 1,5                       | 0,9                  | 33-48            | 100         | 1h 15min       | 99/SJ/1      | 0                  | 57                 | 43                   |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 2            | 12,2               |                    |                      |
| V99/002        | 11904/36      | 08.12.99 | 120         | 0,75                      | 0,9                  | 35-42            | 100         | 1h             | 3            | 21,4               |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 4            | 79,4               |                    |                      |
| V99/003        | 11904/36      | 09.12.99 | 100         | 3                         | 0,9                  | 33-39            | 100         | 50min          | 5            | 4,5                |                    |                      |
| V99/004        | 11904/37      | 13.12.99 | 100         | 3                         | 0,9                  | 34-39            | 80          | 4h 15min       | 6            | 1,4                | 58                 | 42                   |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 7            | 1                  |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 8            | 0,7                | 61,5               | 38,5                 |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 9            | 0,8                |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 10           | 0,4                |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 11           | 0,2                | 64                 | 36                   |
| V99/005        | 11904/37      | 20.12.99 | 100         | 6                         | 0,45                 | 28-38            | 80          | 3h             | 12           | 1,1                | 63                 | 37                   |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 13           | 1,1                |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 14           | 0,5                |                    |                      |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 15           | 0,3                | 64,5               | 35,5                 |
| V0001/001      | 11904/37      | 07.01.00 | 100         | 6                         | 0,45                 | 31-38            | 80          | 2h 10min       | 0001/SJ/1    | 0,2                | 63                 | 37                   |
|                |               |          |             |                           |                      |                  |             |                | 2            | 0,9                |                    |                      |
| V0001/002      | 11904/37      | 07.01.00 | 100         | 3                         | 0,45                 | 33-36            | 80          | 1h             | 3            | 0,3                |                    |                      |

Tabelle 8-28      *Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: trans-Ausbeuten (2).*

| Versuchs-<br>nummer | Hydrier-<br>nummer | Datum    | Druck<br>[bar] | H <sub>2</sub> -<br>Über-<br>schuß | Eduktfluß<br>[mmol/min] | Tempera-<br>tur-<br>bereich<br>[°C] | FT Fl1<br>[mm] | Reaktions-<br>dauer | Proben-<br>nummer | GC-Analyse<br>% Edukt | HPLC-<br>Analyse<br>% cis | HPLC-<br>Analyse<br>% trans |
|---------------------|--------------------|----------|----------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 4                 | 0,2                   | 62,6                      | 37,4                        |
| V0001/003           | 11904/37           | 13.01.00 | 120            | 3                                  | 0,9                     | 34-39                               | 100            | 1h 35min            | 5                 | 4                     |                           |                             |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 6                 | 0,5                   | 62                        | 38                          |
| V0001/004           | 11904/37           | 13.01.00 | 140            | 3                                  | 0,9                     | 32-37                               | 100            | 1h 10min            | 7                 | 0,3                   |                           |                             |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 8                 | 0,04                  | 58,4                      | 41,6                        |
| V0001/005           | 11904/37           | 13.01.00 | 160            | 3                                  | 0,9                     | 31-52                               | 100            | 1h 30min            | 9                 | 0,05                  | 59,3                      | 40,7                        |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 10                | 19,9                  |                           |                             |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 11                | 0,5                   | 60                        | 40                          |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 12                | 13,2                  |                           |                             |
| V0001/006           | 11904/37           | 18.01.00 | 140            | 3                                  | 0,9                     | 32-36                               | 100            | 1h 35min            | 13                | 0,6                   |                           |                             |
| V0001/007           | 11904/37           | 18.01.00 | 160            | 3                                  | 0,9                     | 32-44                               | 100            | 1h 10min            | 14                | 0,04                  |                           |                             |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 15                | 39,9                  |                           |                             |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 16                | 20,8                  |                           |                             |
| V0002/01            | 11904/39           | 17.02.00 | 100            | 6                                  | 0,45                    | 29-34                               | 80             | 1h 25min            | 0002/SJ/1         | 2,1                   | 57,3                      | 42,7                        |
|                     |                    |          |                |                                    |                         |                                     |                |                     | 2                 | 0,2                   | 57,2                      | 42,8                        |

Tabelle 8-29      Kontinuierliche Hydrierung von PCH-3H.F.F-enyl in der NWA-Anlage: Verweilzeitberechnungen.

| Versuchs-<br>nummer | p <sub>Reaktor</sub><br>/ bar | mittlere<br>Temp. /<br>°C | Kat / g                | h <sub>Katbett</sub><br>/ mm | V <sub>Katbett</sub><br>/ cm <sup>3</sup> | Vol. Kat-<br>partikel<br>/ cm <sup>3</sup> | V <sub>frei</sub><br>/ cm <sup>3</sup> | Flowmeter<br>[mm] | Durchfluß<br>CO <sub>2</sub><br>[cm <sup>3</sup> /min] | $\dot{m}_{\text{CO}_2}$<br>[g/min] | $\rho_{\text{CO}_2}$ [g/cm <sup>3</sup> ]<br>bei p <sub>Reaktor</sub> | $\dot{V}_{\text{CO}_2}$<br>[cm <sup>3</sup> /min]<br>bei p <sub>Reaktor</sub> | VWZ<br>[s] |
|---------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|---|--|--|-------------------|--|------------------------------------|---|---|------------|
|                     |                               |                           | Deloxan                |                              |   |  |  |                   |  |                                    |   |   |            |
| V99/001             | 100                           | 40,5                      | 1                      | 60                           | 3,815                                     | 0,588                                      | 3,227                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,623   | 7,13  | 27,2       |
| V99/002             | 120                           | 38                        | 1                      | 60                           | 3,815                                     | 0,588                                      | 3,227                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,738   | 6,02  | 32,2       |
| V99/003             | 100                           | 36                        | 1                      | 60                           | 3,815                                     | 0,588                                      | 3,227                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,696   | 6,38  | 30,4       |
| V99/004             | 100                           | 36,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 80                | 1883,3   | 3,582                              | 0,688   | 5,21  | 48,5       |
| V99/005             | 100                           | 33                        | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 80                | 1883,3   | 3,582                              | 0,737   | 4,86  | 51,9       |
| V0001/001           | 100                           | 34,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 80                | 1883,3   | 3,582                              | 0,718   | 4,99  | 50,5       |
| V0001/002           | 100                           | 34,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 80                | 1883,3   | 3,582                              | 0,718   | 4,99  | 50,5       |
| V0001/003           | 120                           | 36,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,688   | 6,45  | 39,1       |
| V0001/004           | 140                           | 34,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,805   | 5,51  | 45,8       |
| V0001/005           | 160                           | 34,5                      | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,831   | 5,34  | 47,2       |
| V0001/006           | 140                           | 34                        | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,809   | 5,49  | 46,0       |
| V0001/007           | 160                           | 34                        | 1,5                    | 80                           | 5,087                                     | 0,882                                      | 4,204                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,834   | 5,32  | 47,4       |
|                     |                               |                           | Zeolith *              |                              |   |  |  |                   |  |                                    |   |   |            |
| V0002/01            | 100                           | 31,5                      | 2,2                    | 125                          | 7,948                                     | 1,294                                      | 6,654                                  | 100               | 2333,3   | 4,438                              | 0,755   | 5,88  | 67,9       |
| V0010/1             | 100                           | 34,5                      | 2                      | 145                          | 9,220                                     | 1,176                                      | 8,043                                  | 80                | 2333,3   | 4,438                              | 0,755   | 5,88  | 82,1       |
|                     |                               |                           | * Kat.dichte unbekannt |                              |   |  |  |                   |  |                                    |   |   |            |

Tabelle 8-30      *Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Versuchsnumerierung.*

| Versuchs-<br>nummer | Hydrier-<br>nummer | Kat<br>[g] | PIC6<br>[bar] | N <sub>H2</sub> | Taktrate<br>(OTG) | H <sub>2</sub> -Partial-<br>druck [bar] | Flußrate<br>[ml/min] | Eduktfluß<br>[mmol/min] | PI10<br>[bar] | Temp.<br>TIC2 | Temp.<br>TIC3 | Temp.<br>TIC6 | Temp.<br>TIC16 | FT F11<br>[mm] |
|---------------------|--------------------|------------|---------------|-----------------|-------------------|---|----------------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| V0111/1             | 11904/77           | 0,2        | 120           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0111/2             | 11904/77           | 0,2        | 120           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 200            |
| V0201/1             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0201/2             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 200            |
| V0201/3             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | 80             | 100            |
| V0201/4             | 11904/81           | 0,05       | 220           | 1               | 55 (99,9s)        | 0,9                                     | 0,2                  | 0,9                     | 200           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0201/5             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0201/6             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | 80             | 100            |
| V0201/7             | 11904/81           | 0,05       |               | ohne            | keine             | 0                                       | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 100           | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0201/8             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 100           | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0201/9             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0202/1             | 11904/81           | 0,05       |               | ohne            | keine             | 0                                       | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 100           | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0202/2             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0202/3             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | ohne           | 100            |
| V0202/4             | 11904/81           | 0,05       | 120           | 0,1             | 547 (99,9s)       | 0,1                                     | 0,2                  | 0,9                     | 100           | 80            | 70            | 60            | 80             | 100            |

*Tabelle 8-31      Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Katalysatorschüttung.*

| <b>Kat für Versuch</b> | <b>Kat-Masse [g]</b> | <b>Höhe der Kat-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GW-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GW-Schicht [mm]</b> |
|------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| V0111/1+2              | 0,2                  | 9                                | 27                                 |                                    | 97                                 |                                    |
| V0201/1-V0202/4        | 0,0538               | 3                                | 107                                | 2                                  | 33                                 | 5                                  |

Tabelle 8-32      *Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Enylkonzentration.*

| Versuchsnummer | Flowmeter [mm] | Durchfluß CO <sub>2</sub><br>[cm <sup>3</sup> /min] | Durchfluß CO <sub>2</sub> [g/min] | Durchfluß Enyl [g/min] | Konzentration Enyl /<br>% (g/g) |
|----------------|----------------|---|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| V0111/1        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0111/2        | 200            | 4666  | 8,874732                          | 0,212                  | 2,4                             |
| V0201/1        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/2        | 200            | 4666  | 8,874732                          | 0,212                  | 2,4                             |
| V0201/3        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/4        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/5        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/6        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/7        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/8        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0201/9        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0202/1        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0202/2        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0202/3        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |
| V0202/4        | 100            | 2333  | 4,437366                          | 0,212                  | 4,8                             |

Tabelle 8-33      Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Ausbeuten (1).

| Versuchs-<br>nummer | Hydrier-<br>nummer | Druck<br>[bar] | Temp.-<br>bereich [°C] | H <sub>2</sub> -Über-<br>schuß | FT F11<br>[mm] | Reaktions-<br>dauer / h | Proben-<br>nummer | GC-Analyse<br>% Produkt | GC-Analyse<br>% Edukt | HPLC-Analyse<br>% cis | HPLC-Analyse<br>% trans |
|---------------------|--------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| V0111/1             | 11904/77           | 100            | 33-42                  | 1                              | 100            | 3                       | V0111/1-1         | 84,9                    | 15,1                  | 58,5                  | 41,5                    |
|                     |                    | 100            | 35-38                  |                                | 100            | 1                       | V0111/1-2         | 85,5                    | 14,5                  | 59,7                  | 40,3                    |
| V0111/2             |                    | 100            | 35-38                  | 1                              | 200            | 1,5                     | V0111/2-1         | 79,3                    | 20,7                  | 58,4                  | 41,6                    |
|                     |                    | 100            |                        |                                | 200            | 2                       | V0111/2-2         | 93,7                    | 6,3                   | 57,5                  | 42,5                    |
| V0201/1             | 11904/81           | 100            | 27-40                  | 1                              | 100            | 2                       | V0201/1-1         | 62                      | 38                    | 58,7                  | 41,3                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,75                    | V0201/1-2         | 45,5                    | 54,5                  | 58,3                  | 41,7                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/1-3         | 43                      | 57                    | 59,6                  | 40,4                    |
| V0201/2             |                    | 100            |                        | 1                              | 200            | 0,5                     | V0201/2-1         | 62,5                    | 37,5                  | 60,1                  | 39,9                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/2-2         | 70                      | 30                    | 60,4                  | 39,6                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/2-3         | 69                      | 31                    | 60,9                  | 39,1                    |
| V0201/3             |                    | 100            | 43-89                  | 1                              | 100            | 1                       | V0201/3-1         | 58,1                    | 41,9                  | 59,8                  | 40,2                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/3-2         | 42,5                    | 57,5                  | 60,4                  | 39,6                    |
| V0201/4             |                    | 200            | 29-40                  | 1                              | 100            | 2                       | V0201/4-1         | 45,1                    | 54,9                  | 59                    | 41                      |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/4-2         | 55,9                    | 44,1                  | 57,3                  | 42,7                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/4-3         | 59                      | 41                    | 56,9                  | 43,1                    |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/4-4         | 57,2                    | 42,8                  | 57,2                  | 42,8                    |
| V0201/5             |                    | 100            | 32-41                  | 0,1                            | 100            | 1,5                     | V0201/5-1         | 52,5                    | 47,5                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/5-2         | 50                      | 50                    |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,75                    | V0201/5-3         | 46                      | 54                    |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/5-4         | 48,5                    | 51,5                  |                       |                         |
| V0201/6             |                    | 100            | 54-86                  | 0,1                            | 100            | 0,75                    | V0201/6-1         | 43                      | 57                    |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/6-2         | 36,7                    | 63,3                  |                       |                         |
| V0201/7             |                    |                |                        | 0                              |                | 2,25                    | V0201/7-1         | 28                      | 72                    |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/7-2         | 8,6                     | 91,4                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/7-3         | 0,4                     | 99,6                  |                       |                         |
| V0201/8             |                    | 100            |                        | 0,1                            |                | 1                       | V0201/8-1         | 0,2                     | 99,8                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/8-2         | 10,5                    | 89,5                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 0,5                     | V0201/8-3         | 30,6                    | 69,4                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 2                       | V0201/8-4         | 33,2                    | 66,8                  |                       |                         |
|                     |                    |                |                        |                                |                | 1                       | V0201/8-5         | 33,1                    | 66,9                  |                       |                         |

Tabelle 8-34      *Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Ausbeuten (2).*

| Versuchs-<br>nummer | Hydrier-<br>nummer | Druck<br>[bar] | Temp.-<br>bereich<br>[°C] | H <sub>2</sub> -<br>Über-<br>schuß | FT Fl1<br>[mm] | Reaktions-<br>dauer / h | Proben-<br>nummer | GC-<br>Analyse<br>%<br>Produkt | GC-<br>Analyse<br>% Edukt | HPLC-<br>Analyse<br>% cis | HPLC-<br>Analyse<br>% trans |
|---------------------|--------------------|----------------|---------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| V0201/9             | 11904/81           | 100            |                           | 0,1                                | 100            | 0,5                     | V0201/9-1         | 2                              | 98                        |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1                       | V0201/9-2         | 0,6                            | 99,4                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1                       | V0201/9-3         | 0,3                            | 99,7                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 0,75                    | V0201/9-5         | 1                              | 99                        |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 0,75                    | V0201/9-6         | 9,4                            | 90,6                      |                           |                             |
| V0202/1             |                    | 100            |                           | 0                                  | 100            | 1,75                    | V0202/1-1         | 7,4                            | 92,6                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1                       | V0202/1-2         | 0,6                            | 99,4                      |                           |                             |
| V0202/2             |                    | 100            |                           | 0,1                                | 100            | 1,5                     | V0202/2-1         | 7                              | 93                        |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1,75                    | V0202/2-2         | 27,8                           | 72,2                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 0,5                     | V0202/2-3         | 26                             | 74                        |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 0,5                     | V0202/2-4         | 19,9                           | 80,1                      |                           |                             |
| V0202/3             |                    | 100            |                           | 0,1                                | 100            | 2                       | V0202/3-1         | 12,8                           | 87,2                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1                       | V0202/3-2         | 7,5                            | 92,5                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1                       | V0202/3-3         | 12,3                           | 87,7                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1,4                     | V0202/3-4         | 7,9                            | 92,1                      |                           |                             |
|                     |                    |                |                           |                                    |                | 1,5                     | V0202/3-5         | 8,1                            | 91,9                      |                           |                             |
| V0202/4             |                    | 100            | 47-76                     | 0,1                                | 100            | 1                       | V0202/4-1         | 4,8                            | 95,2                      |                           |                             |



Tabelle 8-35      *Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Verweilzeitrechnung (1).*

| Versuchsnummer | Druck [bar] | Mittlere Temp. [°C] | Kat. [g] | Katbett [mm] | Katbett [cm <sup>3</sup> ] | Katpartikel [cm <sup>3</sup> ] | freies Vol. [cm <sup>3</sup> ] | Flowmeter [mm] | CO <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min] | CO <sub>2</sub> [g/min] | Dichte CO <sub>2</sub> [g/cm <sup>3</sup> ] | CO <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min] | VWZ [s] | Umsatz |
|----------------|-------------|---------------------|----------|--------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|--|-------------------------|---|--|---------|--------|
| V0111/1-1      | 105         | 37,7                | 0,2      | 9            | 0,572                      | 0,118                          | 0,455                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,67  | 7,007                                  | 3,89    | 84,9   |
| V0111/1-2      | 97,5        | 35                  | 0,2      | 9            | 0,572                      | 0,118                          | 0,455                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,689                                       | 6,483                                  | 4,21    | 85,5   |
| V0111/2-1      | 97          | 35                  | 0,2      | 9            | 0,572                      | 0,118                          | 0,455                          | 200            | 4744,57                                | 9,024                   | 0,698                                       | 12,929                                 | 2,11    | 79,3   |
| V0111/2-2      | 95,9        | 37                  | 0,2      | 9            | 0,572                      | 0,118                          | 0,455                          | 220            | 5223,77                                | 9,936                   | 0,657                                       | 15,123                                 | 1,80    | 93,7   |
| V0201/1-1      | 95          | 31,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,747                                       | 5,370                                  | 1,78    | 62     |
| V0201/1-2      | 92          | 32                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,723                                       | 5,548                                  | 1,72    | 45,5   |
| V0201/1-3      | 97          | 30                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 205            | 4864,37                                | 9,252                   | 0,74  | 12,503                                 | 0,76    | 43     |
| V0201/2-1      | 102         | 28                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 200            | 4744,57                                | 9,024                   | 0,795                                       | 11,351                                 | 0,84    | 62,5   |
| V0201/2-2      | 100         | 52,6                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,361                                       | 12,374                                 | 0,77    | 70     |
| V0201/2-3      | 100         | 67,3                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,258                                       | 19,080                                 | 0,50    | 69     |
| V0201/3-1      | 105         | 67,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,283                                       | 15,784                                 | 0,60    | 58,1   |
| V0201/3-2      | 97          | 67                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 95             | 2228,77                                | 4,239                   | 0,245                                       | 17,303                                 | 0,55    | 42,5   |
| V0201/4-1      | 200         | 36,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,861                                       | 5,188                                  | 1,84    | 45,1   |
| V0201/4-2      | 200         | 35,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,861                                       | 5,188                                  | 1,84    | 55,9   |
| V0201/4-3      | 200         | 36                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,861                                       | 5,717                                  | 1,67    | 59     |
| V0201/4-4      | 200         | 34                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,871                                       | 5,129                                  | 1,86    | 57,2   |
| V0201/5-1      | 97          | 35,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,698                                       | 5,747                                  | 1,66    | 52,5   |
| V0201/5-2      | 100         | 35                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,711                                       | 6,603                                  | 1,45    | 50     |
| V0201/5-3      | 98          | 35                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,7   | 6,707                                  | 1,42    | 46     |
| V0201/5-4      | 95          | 70,2                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,227                                       | 20,682                                 | 0,46    | 48,5   |
| V0201/6-1      | 97          | 70,2                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,23  | 19,422                                 | 0,49    | 43     |
| V0201/6-2      | 95          | 69,7                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,23  | 17,440                                 | 0,55    | 36,7   |
| V0201/8-1      | 104         | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,612                                       | 7,671                                  | 1,24    | 0,2    |
| V0201/8-2      | 95          | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,508                                       | 8,793                                  | 1,09    | 10,5   |
| V0201/8-3      | 98          | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,552                                       | 8,092                                  | 1,18    | 30,6   |
| V0201/8-4      | 98          | 36                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,687                                       | 7,166                                  | 1,33    | 33,2   |
| V0201/8-5      | 98          | 36                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,687                                       | 7,166                                  | 1,33    | 33,1   |
| V0201/9-1      | 98          | 38                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,662                                       | 6,748                                  | 1,41    | 2      |
| V0201/9-2      | 95          | 38                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 95             | 2228,77                                | 4,239                   | 0,662                                       | 6,404                                  | 1,49    | 0,6    |
| V0201/9-3      | 100         | 38                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,662                                       | 6,748                                  | 1,41    | 0,3    |
| V0201/9-5      | 100         | 43                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 105            | 2468,37                                | 4,695                   | 0,549                                       | 8,552                                  | 1,12    | 1      |
| V0201/9-6      | 100         | 42,5                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                          | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,549                                       | 8,137                                  | 1,17    | 9,4    |

Tabelle 8-36      *Kontinuierliche Hydrierung in der NWA-Anlage, Kinetik: Verweilzeitrechnung (2).*

| Versuchs-nummer | Druck [bar] | Mittlere Temp. [°C] | Kat. [g] | Katbett [mm] | Katbett [cm <sup>3</sup> ] | Kat-partikel [cm <sup>3</sup> ] | freies Vol. [cm <sup>3</sup> ] | Flowmeter [mm] | CO <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min] | CO <sub>2</sub> [g/min] | Dichte CO <sub>2</sub> [g/cm <sup>3</sup> ] | CO <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /min] | VWZ [s] | Umsatz |
|-----------------|-------------|---------------------|----------|--------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|--|-------------------------|---|--|---------|--------|
| V0202/2-1       | 97          | 41                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,568                                       | 8,667                                  | 1,10    | 7      |
| V0202/2-2       | 98          | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 110            | 2588,17                                | 4,923                   | 0,568                                       | 8,667                                  | 1,10    | 27,8   |
| V0202/2-3       | 102         | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,62  | 6,470                                  | 1,48    | 26     |
| V0202/2-4       | 102         | 42                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 90             | 2108,97                                | 4,011                   | 0,62  | 6,470                                  | 1,48    | 19,9   |
| V0202/3-1       | 106         | 41                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,644                                       | 6,936                                  | 1,38    | 12,8   |
| V0202/3-2       | 110         | 41                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,666                                       | 6,707                                  | 1,42    | 7,5    |
| V0202/3-3       | 98          | 41                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,568                                       | 7,864                                  | 1,21    | 12,3   |
| V0202/3-4       | 97          | 41                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,568                                       | 7,864                                  | 1,21    | 7,9    |
| V0202/3-5       | 97          | 61,7                | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,264                                       | 16,920                                 | 0,56    | 8,1    |
| V0202/4-1       | 90          | 58                  | 0,0538   | 3            | 0,191                      | 0,032                           | 0,159                          | 100            | 2348,57                                | 4,467                   | 0,243                                       | 18,383                                 | 0,52    | 4,8    |

Tabelle 8-37 Extraktion und Versprühung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage.

| Datum    | Versuchs-<br>nummer | ELAB      | PI 3<br>[bar] | PIC 5<br>[bar] | PI 10<br>[bar] | TIC 2<br>[°C] | TIC 3<br>[°C] | TIC 7<br>[°C] | TIC 14<br>[°C] | Heizleistun<br>g TIC 14<br>[%] | TIC 16<br>[°C] | Heizleistung<br>TIC 16 [%] |
|----------|---------------------|-----------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|--------------------------------|----------------|----------------------------|
| 25.06.01 | VF0106/1            |           |               |                | 120            | 80            | 80            | 80            | 80             | 50                             | 60             | 50                         |
| 08.08.01 | VF0108/1            | 01/SJ/028 | 50            | 120            | 115            | 80            | 80            | 80            | 80             | 50                             | 60             | 50                         |
| 13.08.01 | VF0108/2            | 01/SJ/029 | 50            | 110            | 110            | 80            | 80            | 80            | 80             | 50                             | 60             | 50                         |
| 20.08.01 | VF0108/3            | 01/SJ/030 | 50            | 160            | 160            | 80            | 80            | 80            | 80             | 50                             | 60             | 50                         |
| 20.08.01 | VF0108/4            | 01/SJ/030 | 50            | 120            | 120            | 80            | 80            | 100           | 80             | 80                             | 60             | 50                         |
| 05.09.01 | VF0109/1            | 01/SJ/030 | 50            | 100            | 100            | 80            | 80            | 100           | 80             | 80                             | 60             | 50                         |
| 10.09.01 | VF0109/2            | 01/SJ/030 | 50            | 100            | 100            | 80            | 80            | 100           | 80             | 80                             | 60             | 50                         |

Tabelle 8-38      *Kontinuierliche Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage: Versuchsnumerierung.*

| Datum    | Versuchsnummer | Hydrier-nummer | ELAB      | Enyl [g] | PI 10 [bar] | Kat [g] | PIC6 [bar] | H <sub>2</sub> -Partialdruck / bar | Taktrate (OTG) | TIC2 | TIC3 | TIC7 | TIC14 | H <sub>2</sub> lstg. TIC 14 [%] | TIC16 | H <sub>2</sub> lstg. TIC 16 [%] | Düse [µm] |
|----------|----------------|----------------|-----------|----------|-------------|---------|------------|------------------------------------|----------------|------|------|------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-----------|
| 11.09.01 | VF0109/3       | 12013/38       |           | 1,2      | 100         | 2,5     | 160        | 10                                 | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 60    | 50                              | 100       |
| 17.09.01 | VF0109/4       | 12013/38       |           |          | 100         | "       | 160        | 10                                 | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 20.09.01 | VF0109/5       | 12013/38       |           |          | 100         | "       | 160        | 10                                 | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 25.09.01 | VF0109/6       |                |           |          | 100         | "       | 160        | 1                                  | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 27.09.01 | VF0109/7       | 12013/39       | 01/SJ/032 | 1,3      | 150         | "       | 175        | 7                                  | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 02.10.01 | VF0110/1       | 12013/40       |           |          | 150         |         | 180        | 0,7                                | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 05.10.01 | VF0110/2       | 12013/40       |           |          | 100         | "       | 180        | 1                                  | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 80                              | 100       |
| 12.10.01 | VF0110/3       | 12013/40       |           |          | 120         | "       | 180        | 1                                  | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 100                             | 100       |
| 15.10.01 | VF0110/3       |                |           |          | 120         | "       | 180        | 1                                  | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 100                             | 100       |
| 17.10.01 | VF0110/4       | 12013/41       |           | 1        | 140         | "       | 180        | 0,7                                | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 100                             | 60        |
| 18.10.01 | VF0110/5       | 12013/42       | 01/SJ/033 | 2,2      | 140         | "       | 180        | 0,7                                | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 100                             | 60        |
| 19.10.01 | VF0110/6       | 12013/42       |           |          | 140         | "       | 160        | 0,7                                | 100 (0-99,9)   | 80   | 80   | 80   | 80    | 80                              | 80    | 100                             | 60        |
| 22.10.01 | VF0110/7       | Jojobaöl       |           | 12 ml    | 100         | "       | 180        | 10                                 | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   |      | 80    | 80                              | 100   | 100                             | 100       |
| 24.10.01 | VF0110/8       | 16128/6        | 01/SJ/034 | 3 ml     | 200         | "       | 220        | 5                                  | 10 (0-99,9)    | 100  | 80   |      | 80    | 80                              | 100   | 100                             | 60        |
| 25.10.01 | VF0110/9       | 16128/6        |           | 0,1      | 200         | "       | 240        | 10                                 | 10 (0-99,9)    | 100  | 80   |      | 80    | 80                              | 100   | 100                             | 80        |
| 26.10.01 | VF0110/10      | 16128/6        |           |          | 100         | "       | 250        | 20                                 | 10 (0-99,9)    | 80   | 80   |      | 80    | 80                              | 100   | 100                             | 100       |
| 31.10.01 | VF0110/11      | 16128/7        |           |          | 120         | "       | 250        | 18                                 | 10 (0-99,9)    | 100  | 80   |      | 100   | 80                              | 100   | 100                             | 100       |

Tabelle 8-39      *Kontinuierliche Hydrierung von CCP-3O2FF-enyl in der NWA-Anlage: Katalysatorschüttung.*

| <b>Kat für Versuch</b> | <b>Kat-Masse [g]</b> | <b>Höhe der Kat-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 1. GW-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GK-Schicht [mm]</b> | <b>Höhe der 2. GW-Schicht [mm]</b> |
|------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| VF0109/3-VF0110/11     | 2,5                  | 150                              | keine                              | 5                                  | keine                              | 2                                  |

## 8.11 Eichkurve des Flowmeters Fl1

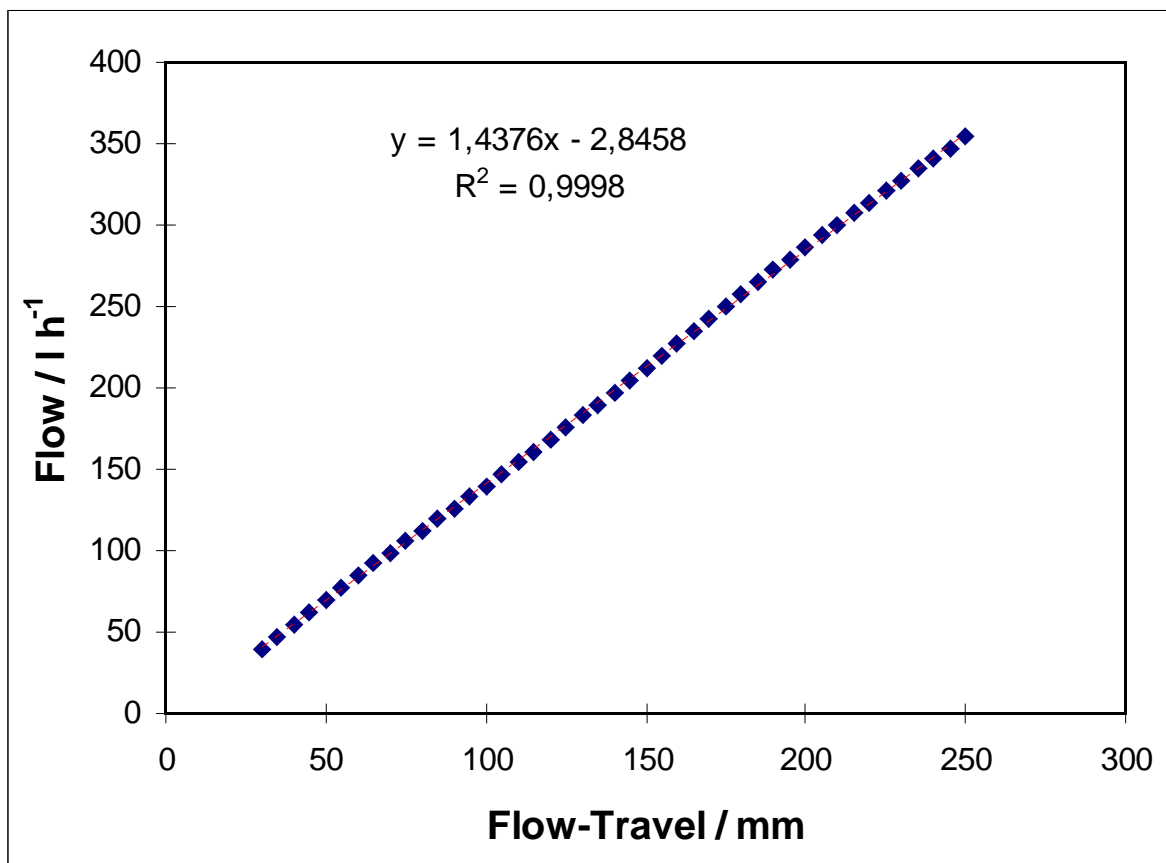


Abbildung 8-1 Eichkurve des Flowmeters Fl1.

## 8.12 HPLC-System und Methode

|                        |                                     |             |            |
|------------------------|-------------------------------------|-------------|------------|
| Hersteller der Geräte: | Merck-Hitachi                       |             |            |
| Computer-Interface:    | D-7000                              | HPLC-Pumpe: | L-7100     |
| Autosampler:           | L-7200                              | Säulenofen: | L-7300     |
| UV-Detektor:           | L-7400                              | Detektion:  | UV, 254 nm |
| Säulen:                | 2x Superspher <sup>®</sup> 100 RP18 |             |            |
|                        | Merck-Art. Nr. 1.16056              |             |            |

### 8.12.1 Methode für PCH

Eluent: AcCN:Wasser 93 % : 7 %  
 Fluß: 0,75 ml/min  
 Ofentemperatur: aus  
 Laufzeit: 35 min  
 Druck: 155-165 bar  
 Retentionszeit: *cis*-PCH 27,4 min  
                   PCH-enyl 30,7 min  
                   *trans*-PCH 33,1 min

D-7000 HSM: sabine      Series: 0079      Report: modified      System: HPLC 0012

#### D-7000 HPLC System Manager Report

Analyzed: 18.01.02 17:41

Reported: 27.03.02 15:05

Processed: 07.03.02 09:03

Data Path: D:\Win32App\HSM\DATA\0079\

Processing Method: PCH-3H.F.F

System(acquisition): HPLC 0012

Application: sabine

Sample Name: V0201/1-1

Injection from this vial: 1 of 1

Sample Description:

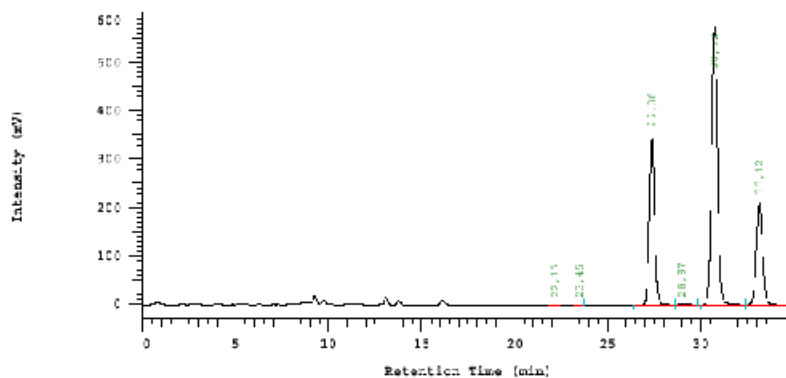
Series:0079

Vial Number: 21

Vial Type: UNK

Volume: 10,0 ul

Chrom Type: HPLC Channel : 1



Acquisition Method: PCH-3H.F.F

Column Type: 1:6056SuperspherRP18      Developed by: S. Jourdan

Pump A Type: L-7100

Solvent A: Wasser

Solvent B: 7% H<sub>2</sub>O, AcCN

Solvent C: AcCN

Solvent D: H<sub>2</sub>O, AcCN

Method Description: cis/trans Trennung PCH-3-H.F.F, neue Säulen

Chrom Type: HPLC Channel : 1

Peak Quantitation: AREA

Calculation Method: EXT-STD

Scale Factor 1: 100,000

| No. | RT    | Area     | Area %  | BC | Name                     |
|-----|-------|----------|---------|----|--------------------------|
| 1   | 22,13 | 6336     | 0,025   | BB |                          |
| 2   | 23,45 | 3151     | 0,012   | BB |                          |
| 3   | 27,35 | 7266992  | 28,693  | BV | <i>cis</i> -PCH-3H.F.F   |
| 4   | 28,97 | 26180    | 0,103   | TH |                          |
| 5   | 30,72 | 12903794 | 50,949  | BV | PCH-3H.F.F-enyl          |
| 6   | 33,12 | 5120584  | 20,218  | VB | <i>trans</i> -PCH-3H.F.F |
|     |       | 25327047 | 100,000 |    |                          |

Peak rejection level: 500

### 8.12.2 Methode für CCPO

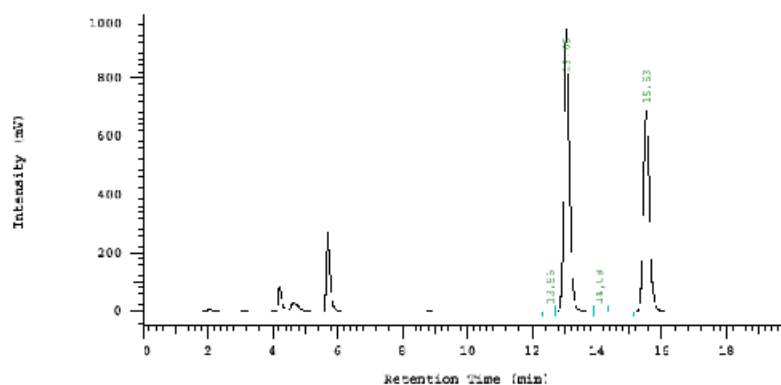
|                 |                    |          |
|-----------------|--------------------|----------|
| Eluent:         | reines AcCN        |          |
| Fluß:           | 1 ml/min           |          |
| Ofentemperatur: | 40 °C              |          |
| Laufzeit:       | 20 min             |          |
| Druck:          | 155-165 bar        |          |
| Retentionszeit: | <i>cis</i> -CCPO   | 13,0 min |
|                 | CCPO-enyl          | 14,0 min |
|                 | <i>trans</i> -CCPO | 15,5 min |

D-7000 HSM: sabine      Series: 0068      Report: modified      System: HPLC 0012

#### D-7000 HPLC System Manager Report

Analyzed: 19.10.01 11:02      Reported: 27.03.02 15:21  
 Data Path: D:\Win32App\HSM\DATA\0068\  
 Processing Method: CCP  
 System(acquisition): HPLC 0012      Series: 0068  
 Application: sabine      Vial Number: 2  
 Sample Name: 12013/42      Vial Type: UNK  
 Injection from this vial: 1 of 1      Volume: 10.0 µl  
 Sample Description:

Chrom Type: HPLC Channel : 1



Acquisition Method: CCP  
 Column Type: 1160569SuperspherRP18      Developed by: S. Jourdan  
 Pump A Type: L-7100  
 Solvent A: Wasser      Solvent B: Wasser  
 Solvent C: AcCN      Solvent D: H2O/AcCN  
 Method Description: cis/trans Trennung CCP-302FF

Chrom Type: HPLC Channel : 1

Peak Quantitation: AREA  
 Calculation Method: EXT-STD  
 Scale Factor: 100,000

| No. | RT    | Area     | Area %  | EC  | Name            |
|-----|-------|----------|---------|-----|-----------------|
| 1   | 12,55 | 7683     | 0,037   | BB  |                 |
| 2   | 13,05 | 11558103 | 55,872  | EV  | cis-CCP-302FF   |
| 3   | 14,08 | 5389     | 0,026   | TRR | CCP-302FF-enyl  |
| 4   | 15,53 | 9115704  | 44,065  | BB  | trans-CCP-302FF |
|     |       | 20686879 | 100,000 |     |                 |

Peak rejection level: 500



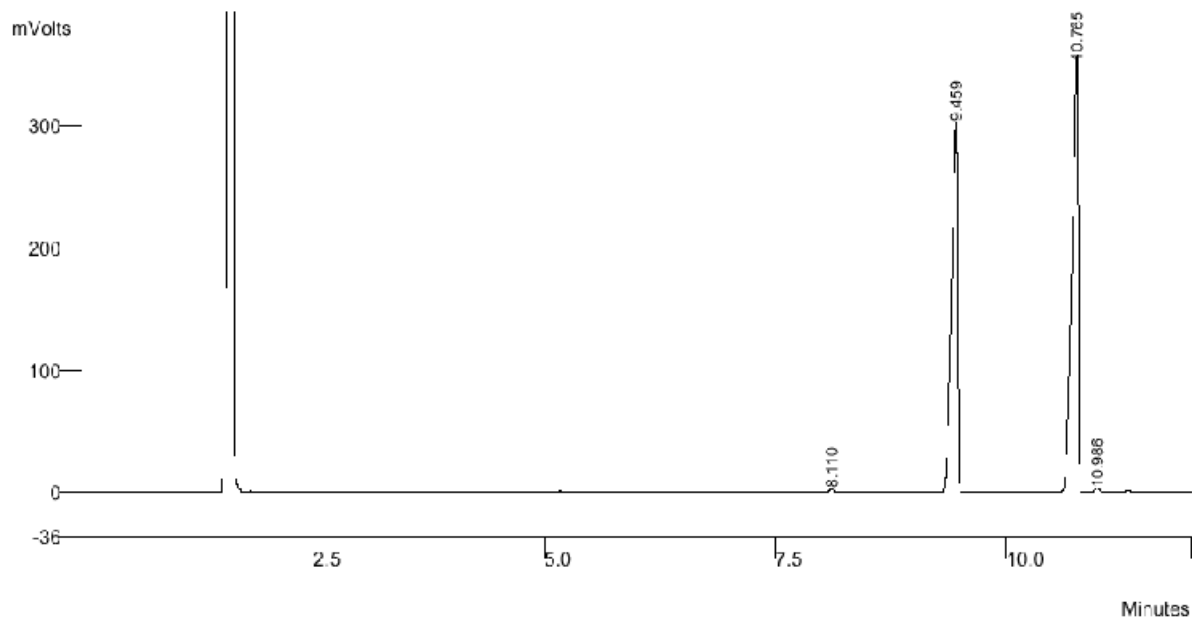
### 8.13 GC-System und Methode

|                     |   |                 |        |
|---------------------|---|-----------------|--------|
| GC:                 | Varian CP-3800  |                 |        |
| Säule:              | CP-SIL 8CB (stat. Phase: 5 % Diphenylpolysiloxan,<br>95 % Dimethylpolysiloxan);<br>25 m x 0,32 mm ID, Filmdicke 0,12 µm |                 |        |
| Temperaturprogramm: | Zeit [min]  | Temperatur [°C] |        |
|                     | 0   | 100             |        |
|                     | 20  | 250             | 5°/min |
| Säulenvordruck:     | 0,3 bar   |                 |        |
| Split:              | 0 – 5 min: 200, 5 min – Ende: 20  |                 |        |
| Injektortemperatur: | 280 °C  |                 |        |
| Injektionsvolumen:  | 0,2 µl unverdünnte Reaktionslösung  |                 |        |
| Detektor:           | FID, 300 °C   |                 |        |
| Retentionszeiten:   | PCH   | 9,5 min         |        |
|                     | PCH-enyl  | 10,8 min        |        |

|                   |  |                         |                                       |
|-------------------|--|-------------------------|---------------------------------------|
| Data File:        | c:\star\runs\abine\pch-3h.f.f\0201-5-3.r | Operator (Calc):        | S.Lehmann                             |
| Channel:          | Front = FID RESULTS                      | Calc Date:              | 27.03.02 15:39:49                     |
| Sample ID:        | V0201-5-3                                | Times Calculated:       | 3                                     |
| Operator (Inj):   | S.Lehmann                                | Calculation Method:     | c:\star\methoden\abine\pch-3h.f.f.mth |
| Injection Date:   | 21.01.02 19:26:04                        | Instrument (Calc):      | Varian Star #1                        |
| Injection Method: | c:\star\methoden\abine\pch-3h.f.f.mth    | Run Mode:               | Analysis                              |
| Run Time (min):   | 39,960                                   | Peak Measurement:       | Peak Area                             |
| Workstation:      |  | Calculation Type:       | Percent                               |
| Instrument (Inj): | Varian Star #1                           | Calibration Level:      | N/A                                   |
| Injection Notes:  |  | Verification Tolerance: | N/A                                   |

**Sample Prep Info**

Vial: 18    Injection Number: 1    Volume: 0.5 µL



| Peak No | Ret Time (min) | Result ()    | Peak Area (counts) | Peak Name       | Sep. Code |
|---------|----------------|--------------|--------------------|-----------------|-----------|
| 1       | 8,11           | 0,32         | 9688               |                 | BB        |
| 2       | 9,46           | 44,90        | 1377654            | PCH-3H.F.F-enyl | BB        |
| 3       | 10,77          | 53,79        | 1650363            | PCH-3H.F.F      | BB        |
| 4       | 10,99          | 0,36         | 11055              |                 | TS        |
| 5       | 13,85          | 0,16         | 5047               |                 | BB        |
| 6       | 17,52          | 0,17         | 5363               |                 | BB        |
| 7       | 26,16          | 0,29         | 8885               |                 | BB        |
|         |                | <b>99,99</b> | <b>3068055</b>     | <b>Totals</b>   |           |

# Lebenslauf

Name: Sabine Jourdan

Geburtsdatum: 7. März 1974

Geburtsort: Rüsselsheim

Nationalität: deutsch

Familienstand: ledig

## Schulbildung:

1980 - 1984 Waldenserschule (Grundschule) Mörfelden-Walldorf

1984 - 1990 Bertha-von-Suttner-Schule (integrierte Gesamtschule) Mörf.-Walldorf

1990 - 1993 Prälat-Diehl-Schule (Gymnasium) Groß-Gerau

## Studium:

Oktober 1993 Diplomstudiengang Chemie an der TH Darmstadt

September 1995 Vordiplomprüfungen

Oktober 1995 bis Chemiestudium an der University of Bristol, Großbritannien,

März 1996 im Rahmen des ERASMUS-Austauschprogramms

Juni/Juli 1998 Diplomprüfungen

August 1998 bis Diplomarbeit im Fachbereich Chemische Technologie, Prof. Luft,

Februar 1999 zum Thema: *Abhängigkeit der Abbaukinetik refraktärer Modellsubstanzen von Orbitalenergien bei der erweiterten Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation*

August 1999 bis Doktorarbeit im Fachbereich Chemische Technologie, TUD, Prof. Vogel

Juli 2002 bei der Firma Merck KGaA, Darmstadt,

im Bereich der Zentralen Verfahrensentwicklung

zum Thema: *Kontinuierliche Hydrierung in überkritischem Kohlendioxid*

Darmstadt, den 19. August 2002